

Kontrollierte Porenfunktionalisierung von
PET-Kernspurenmembranen
durch oberflächeninitiierte
Atom Transfer Radikalpolymerisation

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Alexander Friebe
aus Recklinghausen

Essen 2009

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von April 2006 bis Juli 2009 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

Vorsitzende: Frau Prof. Dr. E. Sumfleth
Referent: Herr Prof. Dr. M. Ulbricht
Korreferent: Herr Prof. Dr. H.W. Siesler

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2009

„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“

Alexander Friebe

Mein Dank gilt:

meinem akademischen Lehrer und Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht für die Bereitstellung des interessanten Themas und die zahllosen geduldigen Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. H.W. Siesler für die Übernahme des Korreferats,

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises, ganz besonders Frau Dipl.-Chem. Eva Berndt für den Erfahrungsaustausch und die anregenden Diskussionen zum gemeinsamen Themenbereich sowie Frau Dipl.-Ing. Inge Danielzik und Frau Dipl.-Ing. Danuta Wyszynski für alle organisatorischen Aufgaben und die angenehme Arbeitsatmosphäre,

Herrn cand. Dipl.-Chem. Sven Frost für die äußerst fleißige Zuarbeit und die ausgezeichnete Stimmung im Labor bei der Synthese und Charakterisierung der dual-responsiven Diblockpfropfcopolymere im Rahmen seiner Vertiefungsarbeit,

Frau Dipl.-Chem. Mareike Mathieu und Herrn Dr. N. Hartmann für die interessante Kooperation zur Funktionalisierung der Siliziumträger,

meinem Weggefährten Herrn Dipl.-Phys. Peter Sudhoff für die Diskussionen an entspannenden Abenden bei Wein und Kerzenlicht,

unseren Freunden, den Familien Pätzold und Röder, für die steten Aufmunterungen,

Julia Röder für die Hilfe bei der Korrektur des Textes,

meiner Freundin Stephanie und unserem kleinen Sohn Nils-Alexander für den unerschütterlichen Rückhalt in dieser anstrengenden Zeit.

Für Klaus.

Du hast mich in Kindertagen mit der Frage nach dem „Warum“ infiziert,
Du hast mich auf den richtigen Weg gelenkt,
Du hast mich motiviert, mein Leben lang.

Klaus-Dieter Bausch

* 19. November 1946 † 26. Dezember 2007

„Der Wille öffnet die Türen zum Erfolg.“

Louis Pasteur

Teile der vorliegenden Dissertation sind bzw. werden in folgenden Fachzeitschriften publiziert:

M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann, "Surface-initiated polymerization on laser-patterned templates: Morphological scaling of nanoconfined polymer brushes", *submitted to Langmuir*.

A. Friebe, M. Ulbricht, "Cylindrical pores responding to two different stimuli via surface-initiated atom transfer radical polymerization for synthesis of grafted diblock copolymers", *Macromolecules*, **2009**, 42, 1838-1848.

A. Friebe, M. Ulbricht, "Controlled pore functionalization of poly(ethyleneterephthalate) track-etched membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization", *Langmuir*, **2007**, 23, 10316-10322.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Zusammenfassung	VI
Einleitung	X
1 Grundlagen	1
1.1 Lebende Polymerisation	1
1.1.1 Mechanismus der „lebenden“ radikalischen Polymerisation	2
1.1.2 Nitroxide Mediated Radicalpolymerization (NMRP)	4
1.1.3 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)	5
1.1.4 Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP)	6
1.2 Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation	10
1.2.1 ATRP auf anorganischen Substraten	11
1.2.2 ATRP auf Polymersubstraten	14
1.3 Stimuli-responsive Polymere auf festen Oberflächen	15
1.4 Membranen und andere Substrate als Modellsysteme	19
1.5 Spezielle Methoden zur Charakterisierung poröser Membranen	22
1.5.1 Analyse der Porengrößenverteilung via Permporometrie	22
1.5.2 Analyse der Oberflächenladung via Messung des transmembranen Strömungspotentials	24
1.6 ATRP auf PET-Kernspurenmembranen	26
2 Aufgabenstellung	29
3 Ergebnisse	31
3.1 Charakterisierung des Basismaterials vor und nach der polymeranalogen Funktionalisierung	31
3.1.1 Bestimmung von Porengröße, Porendichte und spezifischer Oberfläche	31
3.1.2 Funktionalgruppendichte	35
3.2 Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation von NIPAAm	37
3.2.1 Funktionalisierungsgrade	37
3.2.1.1 Probenpräparation in Methanol & Wasser	37

3.2.1.2	Screening zur Ermittlung optimaler Syntheseparameter	44
3.2.1.3	Probenpräparation in DMF	46
3.2.2	Effektive hydrodynamische Schichtdicken bei variierter Temperatur	49
3.2.2.1	Proben aus Methanol & Wasser	49
3.2.2.2	Proben aus DMF	54
3.2.3	Einfluss der Salzkonzentration auf die effektive hydrodynamische Schichtdicke	56
3.2.4	Effektive hydrodynamische Schichtdicke bei Messung mit Methanol / Wassergemischen	57
3.2.5	Druckabhängigkeit der Permeabilität von PNIPAAm funktionalisierten Membranen bei variierter Pfropfdichte	58
3.3	Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation von tBA, tBMA und NaMAA	60
3.3.1	Funktionalisierungsgrade	60
3.3.2	Abspaltung der Schutzgruppe; selektive Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA	63
3.3.3	Effektive hydrodynamische Schichtdicke bei Variation von pH-Wert und Salzkonzentration	63
3.4	Synthese von sequenziell gepfropften <i>homo</i> -Diblockpfropfcopolymeren	65
3.5	Synthese von sequenziell gepfropften Diblockpfropfcopolymeren aus PNIPAAm und PtBA	67
3.5.1	Pfropfung von tBA auf PET-g-PNIPAAm	67
3.5.2	Pfropfung von NIPAAm auf PET-g-PtBA	70
3.6	Charakterisierung des Pfropfcopolymers via FTIR-Spektroskopie	73
3.7	Analyse der Membranen mit Pfropfcopolymer via Permporometrie	74
3.8	Bestimmung des Zetapotentials als Funktion des pH-Wertes von ausgewählten Membranen	75
3.9	Funktionalisierung von laserstrukturierten Siliziumträgern mit PNIPAAm	77
4	Diskussion	79
4.1	Analyse vom Einfluss der polymeranalogen Funktionalisierung auf die Morphologie der verwendeten Membranen	79
4.1.1	Porengrößenverteilung, Porenstruktur und Oberflächenbedeckung mit Pfropfcopolymer	79
4.1.2	Funktionalgruppendichte	84
4.1.3	Verhalten des Basispolymers bei Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA	85

4.2	Entwicklung und Beurteilung der Reaktionsbedingungen für die polymeranaloge Funktionalisierung	89
4.3	Apparative Optimierung der Messung der Permeabilität bei variierter Porengröße	94
4.4	Synthese und Charakterisierung der Pfropfcopolymere	97
4.4.1	Initiierung und Wachstum bei Variation der Reaktionsbedingungen; eine vergleichende Analyse der Reaktivität der eingesetzten Monomere	97
4.4.2	Reinitiierung zur Synthese des zweiten „Blocks“ & Charakterisierung der resultierenden Proben	112
4.4.3	Vergleich der Schalteffekte bei Variation von Porengröße und Pfropfdichte	123
4.4.4	Messung der hydrodynamischen Schichtdicke unter Synthesekonditionen	135
4.4.5	Analyse der Siliziumträger mit Pfropfcopolymer	137
4.4.6	Verhalten der Schichten bei vermehrtem Einfluss von Schereffekten	139
5	Experimenteller Teil	141
5.1	Synthese	141
5.1.1	Polymeranaloge Funktionalisierung der PET-Kernspurenmembranen	141
5.1.1.1	Oxidative Hydrolyse	141
5.1.1.2	Aktivierung und Aminierung	141
5.1.1.3	Initiatorimmobilisierung	142
5.1.2	Herstellung von Me ₆ TREN via Leuckart-Wallach-Reaktion	143
5.1.3	Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation via ATRP	144
5.1.3.1	Reinigung der Monomere	144
5.1.3.2	Zusammensetzungen der verwendeten Reaktionslösungen	144
5.1.3.3	Syntheseapparatur	146
5.1.3.4	Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der ATRP	147
5.1.4	Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA	148
5.2	Messungen	148
5.2.1	Permporometrie	148
5.2.2	Permeabilität	148
5.2.2.1	Versuchsapparaturen und variierte Messparameter	148
5.2.2.2	Messmedien und hydrodynamische Schichtdicke	150
5.2.2.3	Herstellung der Pufferlösungen	151
5.2.3	Oberflächenanalytik	151

5.2.3.1	Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppen	151
5.2.3.2	Quantitative Bestimmung der Hydroxygruppen via Derivatisierung mit Bernsteinsäureanhydrid	152
5.2.4	Gravimetrische Bestimmung des spezifischen Funktionalisierungsgrades	152
5.2.5	FTIR-Spektroskopie	153
5.2.6	Rasterelektronenmikroskopie	153
5.2.7	Rasterkraftmikroskopie	154
5.2.8	Zetapotential	154
6	Literaturverzeichnis	156
7	Anhang	166
7.1	Liste der verwendeten Chemikalien	166
7.2	Lebenslauf mit Publikationsliste	168

Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
α -Br	α -Bromisobuttersäurebromid
PrBr	Propionylbromid
EtAm	Ethanolamin
PrAm	Propylamin
DMF	N,N-Dimethylformamid
MeOH	Methanol
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
PET	Polyethylenterephthalat
NIPAAm	N-Isopropylacrylamid
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamid)
tBA	<i>tert.</i> -Butylacrylat
PtBA	Poly(<i>tert.</i> -butylacrylat)
PAA	Polyacrylsäure
tBMA	<i>tert.</i> -Butylmethacrylat
PtBMA	Poly(<i>tert.</i> -butylmethacrylat)
NaMAA	Natriummethacrylat
PMAA	Polymethacrylsäure
PMDETA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
Me ₆ TREN	Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin
Bipy	2,2'-Bipyridin
CuBr	Kupfer(I)-bromid
CuBr ₂	Kupfer(II)-bromid
CuCl	Kupfer(I)-chlorid
DCM	Dichlormethan

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Entwicklung von grundlegend neuen Wegen zur kontrollierten Funktionalisierung von Kernspurenmembranen aus dem technisch bedeutsamen Polyethylenterephthalat (PET) im nominellen Porengrößenbereich von 100 bis 5000 nm. Die gesamte zugängliche Oberfläche dieser Membranen wurde dazu mit stimuli-responsiven Pfropfschichten funktionalisiert. Hierbei kamen Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) als temperatur- und Polyacrylsäure (PAA) sowie Polymethacrylsäure (PMAA) als pH-responsives Polymersystem zum Einsatz. Die Einführung der Funktionalschichten wurde mit Hilfe der oberflächeninitiierten Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP) ermöglicht. Bedingt durch den Modellcharakter der verwendeten Membranen, welcher durch die isozylindrische und größeneinheitliche Porenstruktur begründet ist, konnten die gemessenen Flüssigkeitspermeabilitäten der funktionalisierten Membranen mittels der Gleichung von Hagen-Poiseuille direkt in effektive hydrodynamische Schichtdicken der Pfropfcopolymere umgerechnet werden. Somit konnte deren innere Struktur anhand der Änderung der Schichtdicke beim Wechsel der Konformation, dem so genannten „Schalteffekt“, in Abhängigkeit der Synthesebedingungen detailliert untersucht werden.

Durch polymeranaloge Funktionalisierungen konnte die initiale Oberflächenkonzentration an Hydroxygruppen der Basismembranen von $\sim 0,2$ Gruppen / nm^2 um ein Vielfaches gesteigert werden. Zunächst wurden die Membranen in einer schwefelsauren Lösung aus Kaliumpermanganat behandelt, um oberflächennahe Estergruppen durch Hydrolyse zu spalten. Durch Aktivierung der generierten Carboxylgruppen mit 1-Hydroxytriazolhydrat und N,N'-Diisopropylcarbodiimid und anschließender Aminierung mit Ethanolamin wurden ~ 1 Hydroxygruppen / nm^2 erzielt. Diese Membranen wurden als Proben mit „Standardfunktionalisierung“ bezeichnet. Via Veresterung der Hydroxygruppen in der jeweiligen polymeranalogen Synthesestufe mit α -Bromisobuttersäurebromid (α -Br) wurde der für die ATRP notwendige Initiator auf der Oberfläche eingeführt. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um die hieran beteiligten Hydroxygruppen quantitativ erfassen zu können. Bedingt durch die hohe Reaktivität von α -Br kann somit auch indirekt auf die Oberflächenkonzentration des Initiators geschlossen werden. Die ATRP auf PET wurde vornehmlich mit zwei Polymerisationssystemen etabliert. Zunächst kam ein System aus Methanol & Wasser (7:3) und einem Katalysator aus N,N,N',N'',N'''-

Pentamethyldiethylentriamin / CuBr (System A) für die ATRP von NIPAAm zum Einsatz. Um den Verlauf der Pfropfung besser kontrollieren zu können und eine Übertragbarkeit auf andere, hydrophobe Monomere wie *tert.*-Butylacrylat (tBA) und *tert.*-Butylmethacrylat gewährleisten zu können, wurden die Monomere in DMF mit einem Katalysator aus Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin / CuCl (System B) auf PET gepfropft. Die in System B hergestellten PET-g-PtBA Membranen wurden durch selektive Hydrolyse in stimuli-responsive PET-g-PAA Proben überführt.

Die höchsten mittleren Dichten des gepfropften PNIPAAms in der Funktionalschicht zeigten sich bei Verwendung von Membranen mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br als Initiator. Bei der Synthese aus System A betrug dieser Wert $\sim 0,4 \text{ g/cm}^3$, im Falle von System B wurde ein Wert von $\sim 0,55 \text{ g/cm}^2$ erreicht; dies entspricht Schalteffekten von ~ 3 und ~ 2 , respektive. Die effektive hydrodynamische Schichtdicke des Pfropfcopolymers konnte sowohl mit der eingesetzten Monomerkonzentration als auch mit der Reaktionszeit eingestellt werden. Für die effektive hydrodynamische Schichtdicke des PNIPAAm Pfropfcopolymers zeigte sich in System A und B ein linearer Zusammenhang mit den Funktionalisierungsgraden der Proben, wobei der Schalteffekt innerhalb einer Variante der Vorfunktionalisierung davon unabhängig war. In beiden Systemen hatte eine gesteigerte Porengröße unter gleichen Reaktionsbedingungen einen gesteigerten Funktionalisierungsgrad zur Folge. Bei der genauen Analyse und dem Vergleich aller Daten konnte gezeigt werden, dass die PNIPAAm Ketten aus System B im Vergleich zu jenen aus System A, gepfropft von Membranen jeder beliebigen Variante der Vorfunktionalisierung, insgesamt kürzer, gleichmäßiger und dichter sind. Bei der Verwendung von Membranen mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br konnten mit höchst möglicher Monomerkonzentration in System A bis zu $\sim 900 \text{ nm}$ gequollene Schichtdicke erreicht werden, während in System B nur $\sim 400 \text{ nm}$ möglich waren. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Variation der Pfropfdichte. Durch gezielte Verdünnung des Initiators auf der PET Oberfläche wurden kleinere Funktionalisierungsgrade bei gleichzeitig vergrößerten Schalteffekten erhalten. Die effektivste Absenkung der Initiatordichte konnte im Schritt der Veresterung erzielt werden, wenn α -Br mit Propionylbromid (PrBr) verdünnt wurde. Ausgehend von PET 420 mit Standardfunktionalisierung und 4 mol % α -Br konnte der Schalteffekt bei der Synthese aus System A auf einen Wert von bis zu ~ 16 gesteigert werden. Bei PET-g-PNIPAAm aus System B zeigten sich hingegen bei gleicher Vorpräparation nur Schalteffekte von ~ 5 .

In PET 420, Porendurchmesser ~ 790 nm, mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br zeigten PAA Pfropfschichten im Vergleich zu PNIPAAm eine erheblich kleinere mittlere Dichte von durchschnittlich $\sim 0,2$ g/cm³ im gequollenen Zustand, was Schalteffekten von ~ 6 entspricht. Die Synthese von PET-g-PtBA führte im Gegensatz zu PET-g-PNIPAAm bei Variation der Monomerkonzentration (2 und 4,25 mol/L) oder der Porengröße (PET 420 und 1000) bei konstanter Reaktionszeit in dem getesteten Bereich stets zum selben Ergebnis. Ein weiterer signifikanter Unterschied war im Quellverhalten der Proben feststellbar. Schon $\sim 0,8$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ führten in PET 420 zu ~ 70 nm gequollener Schichtdicke, während beim maximal erreichten Funktionalisierungsgrad von ~ 6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ PAA nur eine gequollene Schichtdicke von ~ 120 nm gemessen werden konnte. Bei Absenkung der Initiator-dichte auf 33 mol % α -Br via PrBr war der Funktionalisierungsgrad im Vergleich zu PNIPAAm bei gleicher Vorpräparation um das ~ 4 -fache kleiner. Ab einer Verdünnung von 8,3 mol % α -Br konnte mit tBA keine feststellbare Funktionalisierung mehr erzielt werden. Ein ähnliches Schaltverhalten, wie es bei PET-g-PAA vorgefunden wurde, konnte auch bei PET-g-PMAA in PET 5000 beobachtet werden. Dieses Pfropfcopolymer wurde via Natriummethacrylat in Wasser mit 2,2'-Bipyridin / CuBr / CuBr₂ als Katalysator hergestellt. Hierbei konnte eine gequollene Schichtdicke von bis zu $\sim 2,28$ μm erreicht werden, welche das Volumen der Poren von $\sim 5,05$ μm Durchmesser nahezu ausfüllte.

In weiteren Experimenten dienten PET-g-PNIPAAm und PET-g-PtBA Proben aus System B als Makroinitiator und konnten zur Synthese eines zweiten „Blocks“ erfolgreich mit dem gleichen Monomer reinitiiert werden. Hierbei zeigte sich, dass der Funktionalisierungsgrad in Summe nach der zweiten Pfropfung stets kleiner war als der Wert, welcher bei Proben gefunden wurde, die ohne Unterbrechung in derselben Reaktionszeit gepfropft wurden. Die Abweichungen der PtBA Proben waren bedingt durch die höhere Effizienz der Reinitiiierung im Vergleich zu PNIPAAm kleiner. Bei der Reinitiiierung der PET-g-PNIPAAm Makroinitiatoren mit NIPAAm zeigte sich bei Variation der Monomerkonzentration, dass der Funktionalisierungsgrad des zweiten „Blocks“ von diesem Parameter unabhängig ist.

Es erfolgte für die Herstellung von dual-responsiven Diblockpfropfcopolymeren Reinitiiierung von Makroinitiator-membranen unter Monomerwechsel. Es wurden zunächst PET-g-PNIPAAm Proben mit tBA reinitiiert. Dabei konnte anhand von Messungen der Permeabilität und Analysen mit Hilfe des transmembranen Strömungspotentials gezeigt werden, dass tBA nicht am Kettenende des ersten „Blocks“ aufgepfropft wurde, sondern

erneut auf der Substratoberfläche. Diese Synthese führte somit zu gemischten PET-g-PNIPAAm-mix-PtBA Bürsten. Bei der umgekehrten Sequenz, der Pfropfung von NIPAAm auf PET-g-PtBA Membranen, fand die Reinitiierung hingegen an den Kettenenden des ersten „Blocks“ statt. Unabhängig von diesen Tatsachen zeigten die nach der Hydrolyse erhaltenen PET-g-PNIPAAm-mix-PAA und PET-g-PAA-b-PNIPAAm Membranen bei variierten Messbedingungen von Temperatur und pH-Wert bis zu vier voneinander separierte Schaltstufen. Die erreichte effektive hydrodynamische Schichtdicke im vollständig gequollenen Zustand beider Blöcke betrug bis zu ~300 nm in PET 420 und PET 1000.

Fazit dieser Dissertation

Es konnten durch Anwendung der ATRP unter Nutzung von PET-Kernspurenmembranen als Modellsystem entscheidende Fortschritte zur kontrollierten Funktionalisierung poröser Materialien mit „intelligenten“ Pfropfschichten erzielt werden. Diese Arbeit stellt eine hervorragende und solide Basis für weitergehende Forschungen dar.

Einleitung

Die kontrollierte Funktionalisierung der inneren Oberfläche von porösen Substraten aus Polymer gewinnt für Entwicklung zukunftsorientierter Werkstoffe zunehmend an Relevanz. Die Nutzbarkeit diverser Materialien kann hierbei durch gezielte Anpassung der Oberflächeneigenschaften mit Hilfe eingeführter Funktionalschichten entscheidend erweitert werden, während die Eigenschaften des Basismaterials im Hinblick auf dessen mechanische Stabilität erhalten bleiben^[1]. Mit den beiden Methoden „Grafting to“^[2,3] und „Grafting from“^[3] stehen zwei etablierte Wege zur Auswahl, um makromolekulare Pfropfschichten auf Oberflächen einzuführen. Letztere ermöglicht einen großen Spielraum im Hinblick auf die Einstellung der Pfropfdichte der Funktionalschicht. Als Alternative zur vielfach untersuchten, unkontrollierten „freien“ radikalischen Pfropfcopolymerisation, bietet sich die Nutzung einer „lebenden“ und somit kontrollierbaren Polymerisationstechnik zur Synthese definierter Strukturen an. Für die vorliegende Arbeit wurde hierzu die erst im Jahre 1995 von Matyjaszewski et al. entdeckte „Atom Transfer Radikalpolymerisation“ (ATRP) ausgewählt^[4].

Die aktuell hoch frequentiert untersuchten „stimuli-responsiven“ Polymere stellen Systeme da, welche ihre Eigenschaften beim Wechsel der Umgebungsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert oder der Salzkonzentration drastisch ändern können^[5,6]. Das Verhalten dieser durch kontrollierte Pfropfcopolymerisation auf planaren und sphärischen Oberflächen aufgetragenen speziellen Polymere ist in der Literatur vielfach beschrieben^[7-11]. Im Vergleich dazu gibt es jedoch bis heute wenige Gruppen, die sich gerade im Zuge der vorschreitenden Miniaturisierung von Geräteeinheiten, in denen Flüssigkeiten transportiert werden, den gegensätzlichen Fall zum Forschungsgegenstand gemacht haben – der Funktionalisierung von konkaven bzw. zylindrischen Geometrien^[12-14]. Hierbei sind gezielte Änderungen der Länge, des Volumens oder der Benetzungseigenschaften beteiligter Komponenten oder Beschichtungen von großem Interesse. Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Kernspurenmembranen aus Polyethylenterephthalat (PET) sind als Modellsystem für die Charakterisierung von Pfropfschichten zur späteren Übertragung der gewonnenen Kenntnisse, beispielsweise für die Entwicklung von „Lab-on-a-chip“ Systemen, außerordentlich gut geeignet^[12,13]. Diese Membranen zeichnen sich zum einen durch eine isozylindrische und größeneinheitliche Porenstruktur aus, zum anderen besitzt dieses

Material reaktive Oberflächengruppen, welche die polymeranaloge Anbindung von Pfropfschichten ohne aufwendige Vorfunktionalisierung ermöglicht^[12,13]. Aufgrund des Modellcharakters dieser Membranen können Daten von Flüssigkeitspermeabilitäten verwendet werden, um effektive hydrodynamische Schichtdicken von Pfropfcopolymeren zu berechnen^[13]. Ein weiteres Kriterium, was für die Nutzung dieser Membranen spricht, ist eine im Verhältnis zum spezifischen Gewicht hohe spezifische Oberfläche. Somit können selbst geringste Veränderungen des Probengewichtes nach durchgeführter Pfropfung gravimetrisch exakt ermittelt werden. Kernspurenmembranen können mit nominellen Porendurchmessern im Bereich von 30 nm bis 20 µm von verschiedenen Anbietern bezogen werden. Diese Membranen stellen somit ein „universelles“ Werkzeug dar, mit welchem zahlreiche Entwicklungsziele erreicht werden können.

1 Grundlagen

1.1 Lebende Polymerisation

Im Jahre 1956 wurde von Szwarc et al.^[15-17] erstmalig der Begriff der „lebenden“ Polymerisation eingeführt. Diese Gruppe führte Untersuchungen zur Polymerisation von Styrol mit Hilfe eines anionischen Mechanismus durch. Hierbei handelt es sich um eine kontrollierbare Polymerisationstechnik, bei welcher neben der Anlagerung der Monomere zur Bildung von Polymerketten keine irreversiblen Nebenreaktionen wie Rekombination und Transfer auftreten. Danach müssen folgende Bedingungen erfüllt sein, dass ein solcher Vorgang als „lebend“ beschrieben werden kann:

- a.) Die Geschwindigkeit der Initiierung muss gleich oder größer als die Geschwindigkeit des Kettenwachstums sein.
- b.) Während der Polymerisation bleibt die Konzentration der aktiven Spezies konstant.
- c.) Die Kinetik des Wachstums der Polymerketten ist bezüglich der Monomere und aktiver Spezies von erster Ordnung.

Im Laufe der siebziger und achtziger Jahre beschrieben beispielsweise Miyamoto et al.^[18] die „lebende“ kationische Polymerisation. Aufgrund des enorm hohen präparativen Aufwandes wird der Anwender der bis dort hin entwickelten Techniken zur kontrollierten Synthese definierter Strukturen jedoch vor Probleme gestellt. Szwarc et al. waren damals als erste Gruppe in der Lage, durch Hochvakuumtechniken kleinste Spuren von Wasser und Sauerstoff aus den Reaktionsgemischen zu entfernen (≤ 1 ppm), um die Polymerisationen erfolgreich durchführen zu können; somit konnten Abbruchreaktionen effektiv minimiert werden. Neben dem lebenden Charakter dieser Polymerisationen liegt eine weitere Ursache für die größeneinheitlichen Polymere, welche durch ionische Polymerisationen synthetisiert werden können, darin begründet, dass die aktiven Kettenenden eine Ladung tragen. Durch deren Abstoßung untereinander werden Rekombinationen wirksam unterdrückt, während ausschließlich neutrale Monomere angelagert werden. Die Bemühungen der letzten Jahrzehnte fokussierten sich somit darauf, Möglichkeiten zu erschließen, um die allgemein bekannten Vorzüge der „freien“ radikalischen Polymerisation im Hinblick auf die Toleranz gegenüber Wasser bzw. die weniger ausgeprägte Sauerstoffempfindlichkeit mit der Kontrollierbarkeit der ionischen „lebenden“ Polymerisation zu verbinden^[17].

1.1.1 Mechanismus der „lebenden“ radikalischen Polymerisation

Die Polymerisations- und Abbruchgeschwindigkeit der unkontrollierten, „freien“ radikalischen Polymerisation ist durch die folgenden Gleichungen 1.1 und 1.2 gegeben.

$$r_p = k_p \cdot [M] \cdot [R\bullet] \quad \text{Gleichung 1.1}$$

$$r_{\text{Rek,Trans}} = k_{\text{Rek,Trans}} \cdot [R\bullet]^2 \quad \text{Gleichung 1.2}$$

r_p = Polymerisationsgeschwindigkeit (Kettenwachstum) [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

k_p = Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

$[M]$ = Monomerkonzentration [mol/L]

$[R\bullet]$ = Radikalkonzentration [mol/L]

$r_{\text{Rek,Trans}}$ = Abbruchgeschwindigkeit (Rekombination und Transfer) [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

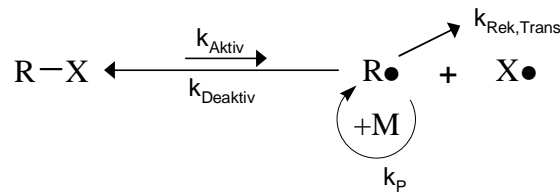
$k_{\text{Rek,Trans}}$ = Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

Somit wird der Polymerisationsgrad durch das Verhältnis von Kettenwachstum zum Abbruch durch Rekombination oder Transfer, was durch Gleichung 1.3 ausgedrückt wird, bestimmt.

$$DP = \frac{r_p}{r_{\text{Rek,Trans}}} \quad \text{Gleichung 1.3}$$

DP = Polymerisationsgrad

Entsprechend der Gleichungen 1.1 und 1.2 ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeit des Kettenwachstums mit Verkleinerung der Radikalkonzentration linear abnimmt, während die Häufigkeit der Rekombinationen quadratisch absinkt. Sollen nun die Eigenschaften einer „lebenden“ Polymerisation eingestellt werden, muss die für die Rekombination verantwortliche Konzentration der aktiven Radikale stark zurückgedrängt werden. Schema 1.1 verdeutlicht den Mechanismus einer „lebenden“ radikalischen Polymerisation.



Schema 1.1: Allgemeiner Mechanismus der „lebenden“ radikalischen Polymerisation. R–X = „schlafende“ Spezies; R• = „aktive“ Spezies; X• = Gegenradikal; M = Monomer; Geschwindigkeitskonstanten: k_{Aktiv} = Aktivierung; k_{Deaktiv} = Deaktivierung; k_{P} = Kettenwachstum; $k_{\text{Rek,Trans}}$ = Rekombination oder Transfer (Kettenabbruch)^[17]. Analog gelten diese Abkürzungen auch in den folgenden Schemata 1.2 bis 1.4.

Die Initiierung kann hierbei entweder thermisch oder mit Hilfe eines Katalysators durchgeführt werden. Voraussetzung für den Erhalt der Kontrolle ist ein dynamisches Gleichgewicht in jedem Schritt nach einer Monomeranlagerung, welches stets weit auf der Seite der „schlafenden“ Spezies liegt ($k_{\text{Deaktiv}} \gg k_{\text{Aktiv}}$). Demnach hat auch eine möglichst niedrige stationäre Radikalkonzentration einen kleinen Wert für $k_{\text{Rek,Trans}}$ zur Folge. Hierbei spielt es prinzipiell keine Rolle, ob die „aktive“ Spezies ein Radikal oder, wie im Falle der anionischen bzw. kationischen „lebenden“ Polymerisation, ein Ion ist. Werden Polymere durch einen „lebenden“ Mechanismus synthetisiert, so kann durch Gleichung 1.4 deren Polymerisationsgrad DP anhand des Quotienten der umgesetzten Monomere und des zu Beginn vorgelegten Initiators vorausberechnet werden.

$$DP = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot X_M \quad \text{Gleichung 1.4}$$

$[M]_0$ = Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$

$[I]_0$ = Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$

X_M = Monomerumsatz

Im Idealfall ergibt sich eine Poisson-Verteilung der Molmassenverteilung des gebildeten Polymers, wobei der Polydispersitätsindex eins wird. Nach heutigen Maßstäben wird eine Polymerisation als „lebend“ bezeichnet, wenn der anhand Gleichung 1.5 definierte resultierende Polydispersitätsindex (PDI) $\leq 1,5$ ist.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

Gleichung 1.5

PDI = Polydispersitätsindex

M_w = massengewichtetes Molmassenmittel

M_n = zahlengewichtetes Molmassenmittel

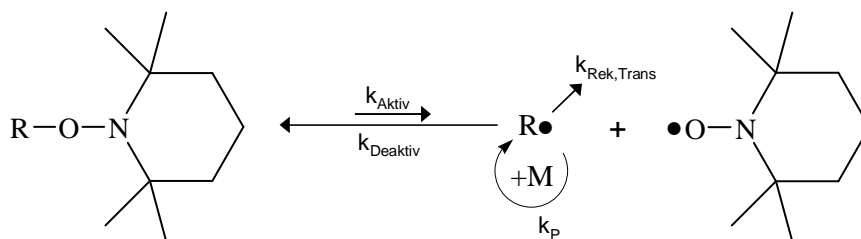
Alle Techniken der „lebenden“ Polymerisation haben unabhängig von den am Mechanismus beteiligten Spezies der „freien“ radikalischen Polymerisation gegenüber einen entscheidenden Vorteil. Ist die oben erläuterte Bedingung für das Gleichgewicht erfüllt, so ist ein simultanes Wachstum aller Ketten möglich. Somit kann durch gezielte Zugabe eines Abbruchreagenz, eines so genannten „Quenchers“, bei Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes während der Polymerisation abgebrochen werden. Nach der Aufreinigung des ersten „Blocks“ kann mit einem anderen Monomer eine „Reinitiiierung“ durchgeführt werden. So ist es möglich, ein Blockcopolymer mit wohl definierten Anteilen der entsprechenden Funktionalitäten gezielt zu synthetisieren^[19-21].

Manche Polymerisationstechniken gehorchen dem so genannten „Persistent Radical Effekt“. Ein persistentes Radikal ist unter den Bedingungen, unter welchen es gebildet wird, stabil. Ereignen sich nun zu Beginn einer Polymerisation Rekombinationen, wodurch „aktive“ Spezies irreversibel aus dem Gleichgewicht entfernt werden, häufen sich dabei persistente Radikale im Reaktionsgemisch an. Das Gleichgewicht wird somit stärker auf die Seite der „schlafenden“ Spezies verschoben; dabei kuppeln persistente Radikale nicht mit sich selber, sondern nur mit den Radikalen an lebenden Kettenenden^[17, 20, 21]. Das Resultat dieses Vorgangs ist, dass die Radikalkonzentration einen stationären Wert erreicht und das System somit selbst regulierend ist. Die Häufigkeit auftretender Rekombinationen sinkt zudem mit steigender Kettenlänge; aktivierte Enden an langen Ketten diffundieren langsamer aufeinander zu als kürzere.

1.1.2 Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP)

Diese Polymerisationstechnik wird analog zur freien radikalischen Polymerisation mittels konventioneller Radikalstarter wie Dibenzoylperoxid (DPO) oder α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) bei erhöhter Temperatur gestartet. Erstmals wurde im Jahre 1993 von Georges et al.^[22] die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol unter Anwesenheit von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) durchgeführt. Nach der thermisch induzierten

Spaltung von DPO oder AIBN addiert sich das generierte radikalische Fragment an die Doppelbindung eines Monomers. Das nun gebildete Primärradikal reagiert gleich darauf reversibel mit dem stabilen Radikal TEMPO unter Bildung eines Alkoxyamins, der „schlafenden“ Spezies. Schema 1.2 verdeutlicht hierzu den zu Grunde gelegten Mechanismus der NMRP.

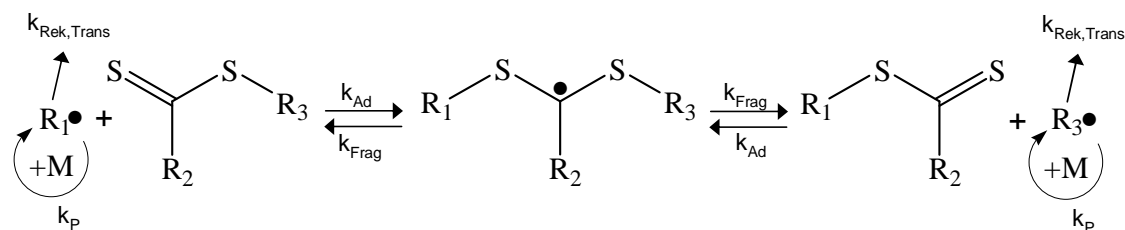


Schema 1.2: Mechanismus der Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) als stabilem Radikal^[17].

Da die relativ stabile Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Nitroxids zur Anlagerung des nächsten Monomers erneut gespalten werden muss, ist eine Reaktionstemperatur von 100°C notwendig. Aufgrund der Natur dieses dynamischen Gleichgewichtes sind aber die Anforderungen einer „lebenden“ Polymerisation, bedingt durch die niedrige stationäre Radikalkonzentration, erfüllt. Die NMRP wird, bedingt durch Rekombinationen gleich zu Beginn der Polymerisation aufgrund des in Lösung überschüssig zurückbleibenden stabilen Radikals TEMPO durch den „Persistent Radical Effekt“ kontrolliert und führt somit zu definierten Produkten. Im Laufe der rasanten Weiterentwicklung dieser Technik wurden mit der Zeit auch sterisch anspruchsvollere Nitroxide als TEMPO entwickelt. Zum einen konnte hiermit die Bandbreite an Monomeren, welche via NMRP polymerisiert werden können, vergrößert werden und zum anderen war es möglich, durch die somit erzielte geringere Stärke der Kohlenstoff-Stickstoffbindung in der „schlafenden“ Spezies, die Reaktionstemperatur bis auf 70°C zu reduzieren^[21].

1.1.3 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)

Diese Technik basiert auf der reversiblen Übertragung von Polymerketten auf einen Dithioester als Intermediat^[17]. Die Initiierung erfolgt, wie auch bei der zuvor eingeführten NMRP, mittels konventioneller Initiatoren. Darum kann diese Polymerisation wie die NMRP ebenfalls nicht bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Der Mechanismus ist durch das folgende Schema 1.3 gegeben.

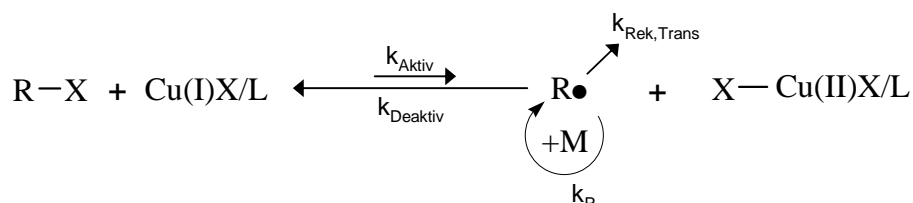


Schema 1.3: Allgemeiner Mechanismus der Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT); $R_1\bullet$ und $R_3\bullet$ = zum Kettenwachstum beitragende, gleichwertige Radikale; R_2 = stabilisierende Gruppe^[17].

Die „aktive“ Spezies wird im Gleichgewicht durch Addition (k_{Ad}) an die Doppelbindung des Schwefels in die „schlafende“ Spezies überführt. Durch Fragmentierung (k_{Frag}) werden die Radikale $R_1\bullet$ oder $R_3\bullet$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit freigesetzt, welche weitere Monomere anlagern können. Die vorliegende stationäre Radikalkonzentration der RAFT wird, wie es auch bei der freien radikalischen Polymerisation der Fall ist, durch Initiierung und Termination bestimmt. Somit erfolgt keine Kontrolle durch den persistenten Radikaleffekt. Bedingt durch die Tatsache, dass die Addition eines Radikals $R_1\bullet$ oder $R_3\bullet$ an den Schwefel und die erneute Defragmentierung insgesamt schneller ist als die Kettenfortpflanzung, ist dieser Prozess lebend. Die Anwendung von RAFT eignet sich aufgrund seiner Eigenschaften besonders zur Polymerisation von weniger reaktiven Monomeren, wenn hohe Molmassen erzielt werden sollen.

1.1.4 Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP)

Die Atom Transfer Radikalpolymerisation wurde im Jahre 1995 von Matyjaszewski et al. erstmalig publiziert^[4] und basiert auf dem Prinzip der aus der Organischen Chemie bekannten Atom Transfer Radikaladdition (ATRA). Diese Technik ist aufgrund ihrer vielseitigen Vorzüge Gegenstand intensiver Forschung vieler Arbeitsgruppen auf der Welt und wird beispielsweise von Sawamoto et al.^[23], Percec et al.^[24] und besonders von Matyjaszewski et al. untersucht. Bei der ATRP werden die für das Kettenwachstum notwendigen Radikale durch einen Redoxprozess erzeugt. Schema 1.4 zeigt den Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP.



Schema 1.4: Allgemeiner Mechanismus der kupferkatalysierten Atom Transfer Radikalpolymerisation; $X = Cl, Br$; $L = \text{Ligand}$ ^[17].

In dem dynamischen Gleichgewicht erfolgt reversibler Bindungsbruch einer Halogen-Kohlenstoffbindung der schlafenden Spezies unter Anwesenheit eines Übergangsmetalls als Katalysator. Das Metallion ist mit Hilfe eines Liganden L komplexiert, um in wässrigem oder organischem Medium löslich zu sein. Die schlafende Spezies, der „Initiator“, besteht dabei meist aus einem aktivierten Alkylhalogenid; somit eignen sich besonders Ester-, Amid-, Aromaten- oder Nitrilgruppen. Häufig wird in der ATRP Chlor oder Brom verwendet, wobei letzteres den aktiveren Initiator darstellt. Ein erhöhter Substitutionsgrad des α -Kohlenstoffs führt ebenso zu einer gesteigerten Reaktivität. Chlor führt jedoch im Allgemeinen zu weniger Nebenreaktionen, da es im Vergleich zu Brom eine schlechtere Austrittsgruppe ist. Auch die ATRP gehorcht dem „Persistent Radical Effect“. Gleich nach der Initiierung sterben ~5 % der aktivierten Ketten durch Rekombination oder Transfer ab, wobei sich der für die Kontrolle sorgende Kupfer(II) Komplex, das „persistente Radikal“, im Reaktionsgemisch anreichert^[20,21]. Das Gleichgewicht wird dabei noch weiter auf die Seite der schlafenden Spezies geschoben.

Der Komplex ist ein für die ATRP wirksamer Katalysator, wenn das genutzte Übergangsmetall in der Lage ist, seine Koordinationssphäre bei Wechsel der Oxidationszahl durch Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons zu ändern und er das so genannte Counterion kovalent oder ionisch an sich binden kann. Bei Kupfer als Übergangsmetall enthalten die Liganden meist Stickstoff; die folgende Abbildung 1.1 zeigt die beiden wichtigsten in dieser Arbeit genutzten Kupferkatalysatoren mit PMDETA und Me₆TREN als Ligand.

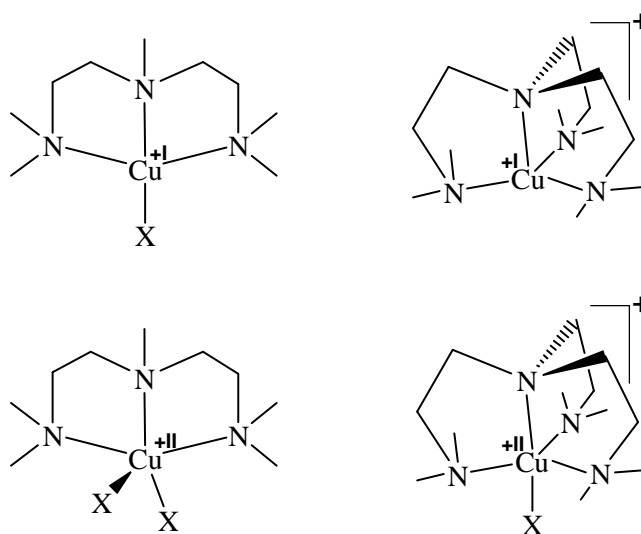


Abbildung 1.1: Häufig verwendete ATRP Katalysatoren. PMDETA / Kupfer(I), links oben; PMDETA / Kupfer(II), links unten; Me₆TREN / Kupfer(I), rechts oben; Me₆TREN / Kupfer(II), rechts unten. X = Chlor oder Brom^[20].

Di- oder tetradentate Liganden wie 2,2'-Bipyridin (Bipy) oder Me₆TREN bilden generell kationische Komplexe, während der tridentate Ligand PMDETA mit Halogenen einen neutralen Komplex bildet^[25]. Hierbei gilt, dass die Liganden mit zwei Verknüpfungseinheiten zwischen den Stickstoffatomen am effektivsten sind. Eine Reihenfolge im Hinblick auf deren Aktivität lässt sich mit $C2 > C3 \gg C4$ festlegen. Dabei spielt weiterhin die Geometrie der Verbindung eine Rolle, wobei verzweigte Strukturen reaktiver sind als lineare oder cyclische. Ebenso ist die Bindungsumgebung der Stickstoffatome ein entscheidendes Kriterium; als Reihenfolge kann gelten: Alkylamin \sim Pyridin $>$ Alkylimin $>$ Arylamin. Ist der Kupfer(I) Komplex besonders reduzierend, und der bei der Bildung der aktiven Spezies entstehende korrespondierende Kupfer(II) Komplex sehr stabil, so ist die Aktivität des Katalysators groß. Neben Kupfer, dem am häufigsten verwendeten Übergangsmetall in der ATRP, kommen weiterhin beispielsweise Komplexe mit Ruthenium, Eisen, Rhodium oder Kobalt zum Einsatz^[19-21].

Wird beabsichtigt via ATRP Blockcopolymere zu synthetisieren, so gilt die allgemeine Regel, dass mit dem reaktiveren Monomer begonnen werden muss. Die Reihenfolge der Reaktivitäten ist mit Acrylnitril $>$ Methacrylate $>$ Acrylate $>$ Acrylamide $>$ N-Substituierte Acrylamide \gg Vinylchlorid gegeben^[21]. Abbildung 1.2 zeigt die in dieser Arbeit via ATRP polymerisierten Monomere NIPAAm, tBA, tBMA und NaMAA.

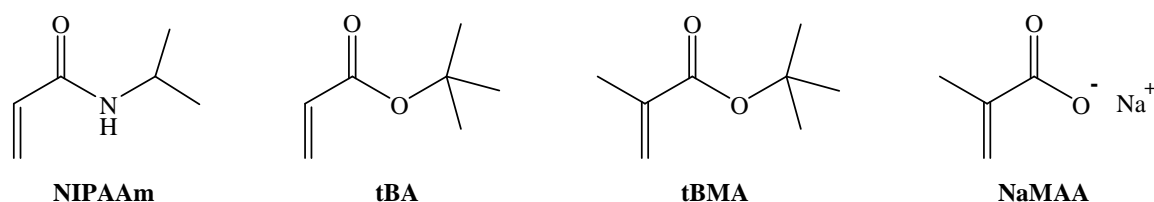
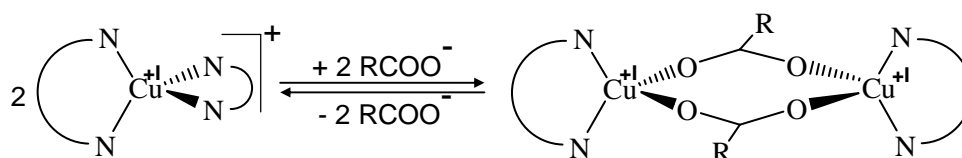


Abbildung 1.2: Zusammenfassung der in dieser Arbeit via ATRP polymerisierten Monomere.

Wird nun eine Polymerkette, zuvor gebildet durch ein weniger reaktives Monomer, unter Anwesenheit eines reaktiveren Monomers bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen aktiviert, so lagert es keines der Monomere an. Die Bindungsenergie des Halogenatoms am Ende einer Kette, bestehend aus den Einheiten des reaktiveren Monomers ist schwächer, darum wäre dieser Reaktionsschritt thermodynamisch ungünstig. Man kann dies umgehen, wenn ein so genannter „Halogenaustausch“ durchgeführt wird. Hierbei kann die Synthese des „ersten“ Blocks mit dem weniger reaktiven Monomer via Bromid durchgeführt werden, der „zweite“ Block mit dem reaktiveren Monomer via Chlorid. Die größere Bindungsstärke des Chloratoms am resultierenden Kettenende überkompensiert den obig genannten Effekt^[21].

Ein Vorteil der ATRP gegenüber der anderen Techniken, NMPR und RAFT, ist die Tatsache, dass die Katalysatoren schon bei Raumtemperatur hoch aktiv sind. Sollen Pfcopolymerisationen auf temperaturempfindlichen Substraten, wie etwa dem in dieser Arbeit verwendeten PET durchgeführt werden, so ist dies eine zwingende Voraussetzung für eine kontrollierte Funktionalisierung des Basispolymers. Weiterhin ist auch die kommerzielle Verfügbarkeit vieler für die ATRP notwendigen Initiatoren und Liganden ein nicht zu unterschätzender Vorteil. Die für die anderen Techniken notwendigen Komponenten müssen erst aufwendig synthetisiert werden. Auch die Bandbreite der via ATRP polymerisierbaren Monomere ist groß. Eine Ausnahme stellen Monomere dar, bei welchen, wie im Falle von Acrylsäure oder Methacrylsäure eine Carboxylgruppe in direkter Nachbarschaft zur Vinylgruppe vorhanden ist; somit kommt es zur Deaktivierung des ATRP Katalysators. Haddleton et al.^[26] schlugen erstmalig hierzu den im folgenden Schema 1.5 gezeigten Mechanismus der „Katalysatorvergiftung“ vor.



Schema 1.5: Von Haddleton et al. vorgeschlagener Mechanismus, welcher zur Deaktivierung (rechte Seite des Gleichgewichtes) des ATRP Katalysators führt.

Weiterhin können Carbonsäuren auch bei niedrigen pH-Werten die Stickstoffatome der Liganden protonieren, wodurch der Katalysator ebenfalls deaktiviert wird^[20]. Um diese Effekte zu unterdrücken, kann die ATRP unter der Anwesenheit einer hohen Ionenkonzentration durchgeführt werden. Tugulu et al.^[27] führten die kontrollierte ATRP von Natriummethacrylat mit einem Bipy / CuBr / CuBr₂ Katalysatorsystem in Wasser bei pH9 und Raumtemperatur erfolgreich durch. Wang et al.^[28] und Sankhe et al.^[29] polymerisierten Natriumacrylat bei pH10 unter weiterem Zusatz von Natriumchlorid. Befindet sich nun die Carboxylgruppe nicht in direkter Nachbarschaft zur Vinylfunktionalität, so ist eine ATRP einer Carbonsäure ohne weiteres unter beliebigen Bedingungen möglich. Dies wurde von Jain et al.^[30] anhand der ATRP von 2-(Methacryloyloxy)ethylsuccinat in wässrigem Milieu (mit DMF) demonstriert. Offenbar ist der in Schema 1.5 gezeigte „deaktivierte“ Komplex in diesem Fall nicht stabil genug, sodass das Gleichgewicht weit genug auf der „aktiven“ Seite liegt. Eine andere Möglichkeit zur Synthese von Polyacrylsäure via ATRP ist, wenn die Acrylsäure als tBA „geschützt“ polymerisiert wird. Durch anschließende selektive Hydrolyse können dann die Säurefunktionalitäten freigesetzt werden^[31]. Da tBA und PtBA in

Lösemitteln wie DCM und DMF löslich ist, ermöglicht dies die Synthese von Blockcopolymeren, welche „Blöcke“ mit unterschiedlichen Eigenschaften beinhalten^[32].

Insgesamt kann gesagt werden, dass die Summe der in diesem Abschnitt erläuterten Eigenschaften und Rahmenbedingungen der ausschlaggebende Grund für den Einsatz der ATRP zur Funktionalisierung des Basispolymers PET zum Zweck der vorliegenden Arbeit war.

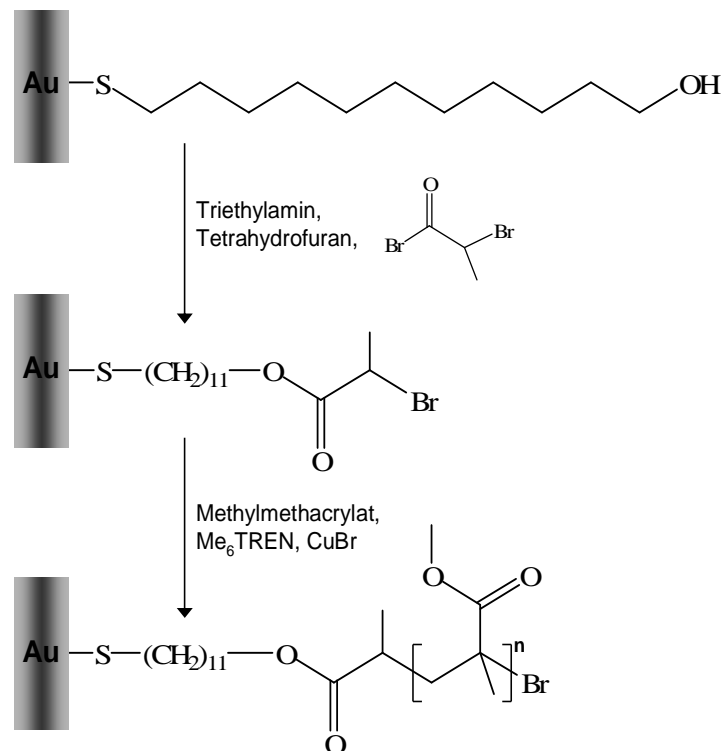
1.2 Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation

In den letzten zwei Jahrzehnten ist eine Vielzahl von Ansätzen entwickelt worden, um die Oberflächeneigenschaften verschiedenster Materialien gezielt zu manipulieren^[1]. Für die Einführung von funktionellen Schichten auf planaren oder porösen^[33, 34] Substraten haben sich Pfropfcopolymerisation nach dem so genannten „Grafting from“ Methode als besonders effektiv erwiesen. Eine Möglichkeit zur Umsetzung dieser Methode ist die „freie“, unkontrollierte radikalische Polymerisation. Hierzu muss zunächst ein Initiator physikalisch^[12, 13, 35] oder chemisch^[36, 37] auf der Oberfläche angebunden werden; anschließend kann die heterogene Pfropfcopolymerisation gestartet werden. Dies kann mittels Anregung durch UV-Licht (Photografting) oder durch thermische Energiezufuhr erfolgen. Ebenso können freie radikalische Pfropfcopolymerisationen auch mit Hilfe eines Plasmas^[38, 39] oder auch elektrochemisch^[40] initiiert werden. Die Verknüpfung der „Grafting from“ Methode mit ausgefeilten „lebenden“ Polymerisationstechniken ermöglicht es, komplexe Strukturen weitaus kontrollierter herzustellen^[3, 41].

Alternativ dazu kann die so genannte „Grafting to“ Methode durchgeführt werden. Sie beruht darauf, bereits in der gewünschten Form vorliegende Polymerketten mit reaktiven Endgruppen auf das feste Substrat aufzupropfen. Dies ermöglicht ebenfalls eine gute Kontrolle; die erreichbare Pfropfdichte ist jedoch aufgrund sterischer Behinderungen der Ketten untereinander bei der Synthese des Polymerfilms klein. Resultierende trockene Schichtdicken im Bereich von > 100 nm sind mit dieser Methode nicht erreichbar^[3].

1.2.1 ATRP auf anorganischen Substraten

Um kinetische Untersuchungen von oberflächeninitiierten Pfropfcopolymerisationen durchzuführen, können planare Modellsysteme wie Gold oder Silizium als Substrat verwendet werden. Der Vorteil dieser Materialien liegt darin, dass sie für sichtbares Licht nicht durchlässig sind und somit eine Charakterisierung der eingeführten Schichten anhand von Messungen via Ellipsometrie möglich ist. Kim et al. publizierten im Jahre 2000 erstmalig die Pfropfcopolymerisation von Methylmethacrylat via ATRP bei Raumtemperatur auf Gold^[7]. Schema 1.6 zeigt den von Kim et al. eingeführten Syntheseweg.

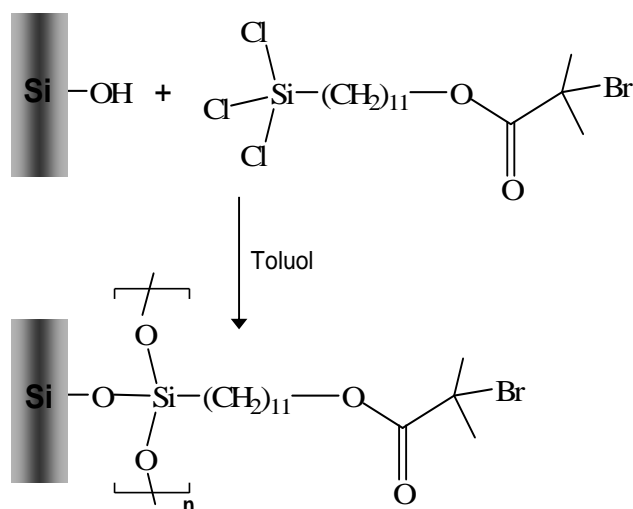


Schema 1.6: „Self assembled monolayer“ (SAM) auf Gold und anschließende Pfropfcopolymerisation von Methylmethacrylat via ATRP bei Raumtemperatur nach Kim et al..

Gold bildet aufgrund seiner hohen Affinität zu Schwefel eine kovalente Bindung aus, welche bis $\sim 60^\circ\text{C}$ stabil ist. Somit können endfunktionalisierte Thiole oder Dithiole^[8, 42-44] leicht zur Bildung eines einheitlichen „Self assembled monolayer“ (SAM) auf dem Gold angebunden werden. Sind die verwendeten Thiole ausschließlich, wie in Schema 1.6 gezeigt, mit Hydroxygruppen terminiert, so ist nach Veresterung mit 2-Brompropionylbromid eine Initiatordichte von ~ 3 Gruppen / nm^2 erreichbar. Anschließend wurde Methylmethacrylat bei Raumtemperatur erfolgreich von diesem SAM gepfropft.

Es ist auch möglich, umgekehrt vorzugehen und die Anlagerung des Thiols an das Gold erst nach dem Schritt der Veresterung mit dem Säurebromid in Lösung vorzunehmen. Jones et al.^[45] erweiterten diese Methode erstmalig und verdünnten das „aktive“ mit einem „inaktiven“ Thiol, welches lediglich durch eine Methylgruppe terminiert war und brachten diese Mischung mit der Goldoberfläche in Kontakt. Dieses Vorgehen ermöglichte zwar eine Absenkung der Dichte des Initiators, das resultierende Verhältnis beider Spezies auf der Oberfläche entsprach jedoch nicht dem zuvor in der Lösung eingestellten Verhältnis. Bei der Formierung des SAMs spielen hierbei sterische Gründe eine Rolle; aufgrund der geringeren Größe der „inaktiven“ Thiole mit terminaler Methylgruppe lagert diese Spezies schneller an. Bao et al. gingen den, wenn es um eine exakte Einstellung der Initiatordichte geht, erfolgreichsten Weg. Die Gruppe verwendete als Ausgangspunkt einen ausschließlich mit Hydroxygruppen terminierten SAM^[46]; die anschließende Veresterung wurde mit Mischungen von sterisch gleich berechtigten Säurebromiden, 2-Brompropionylbromid („ATRP aktiv“) und 2-Methylpropionylbromid („ATRP inaktiv“), durchgeführt.

Gold bietet den Vorteil, dass die Pfropfschichten unter milden Bedingungen mit Hilfe einer Jodlösung entfernt werden können, da das Thiol, welches die „Ankergruppe“ darstellt, hierbei gespalten wird. Somit wird eine Analyse der Molmassenverteilung des Polymers ermöglicht^[7,8]. SAMs auf Silizium besitzen im Gegensatz dazu eine höhere mechanische Stabilität und sind widerstandsfähiger gegen thermische Einflüsse. Das folgende Schema 1.7 zeigt das Vorgehen nach dem Stand der Technik, um einen ATRP Initiator auf einer Siliziumoberfläche einzuführen^[47-49].

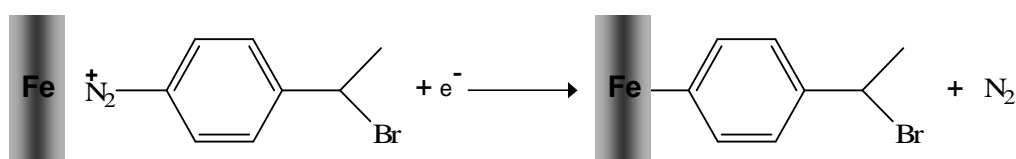


Schema 1.7: Anbindung eines ATRP Initiators an die Siloxangruppen einer Siliziumoberfläche durch Reaktion mit einem Trichlorsilan.

Wie Schema 1.7 zeigt, kommt es zwischen den auf der Oberfläche des Siliziums vorhandenen Silanolgruppen und dem Trichlorsilan zur Ausbildung eines oberflächenvernetzten SAMs. Im ersten Schritt bindet hierbei das Trichlorsilan am Silizium an. Das im Lösemittel vorhandene „Restwasser“ führt anschließend zur Vernetzung der Siliziumatome durch sehr stabile Si-O-Si Brücken. Gleiches gilt für die Einführung eines ATRP Initiators auf Aluminiumoxid^[50] oder auf Glas bzw. Quarz^[51-53]. Die Verwendung von Dimethylchlorsilanen für die Synthese von SAMs aus der Gasphase auf Silizium^[54, 55] ist ebenso gebräuchlich. Das Vorhandensein von nur einer „reaktiven“ Stelle verhindert ungewollte Vernetzung in der Gasphase. Diese Technik kommt dann zur Anwendung, wenn Substrate beispielsweise eine strukturierte Maske aus einem Polymer tragen; ein Eintauchen in ein Lösemittel hätte somit die Zerstörung dieser Strukturen zur Folge. Nachteil ist, dass aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden Methylgruppen am Silan nur eine geringere Pflropfdichte erreichbar ist.

Die überhaupt erste oberflächeninitiierte Pflropfcopolymerisation via ATRP wurde im Jahre 1998 von Ejaz et al. auf Silizium durchgeführt^[56]. Die Einführung des Initiators auf der Oberfläche erfolgte in zwei Schritten. Hierzu wurde zunächst ein Trimethoxysilan, welches den ATRP Initiator an einer Alkylkette trug, auf eine Wasseroberfläche gesprüht. Durch Hydrolyse bildet sich daraufhin ein zweidimensionales Netzwerk; dieses auf der Oberfläche des Wassers liegende Makromolekül kann anschließend mittels einer aufwendigen Technik, dem so genannten „Langmuir-Blodgett-Verfahren“, an einem oxidierten Siliziumträger aus der Flüssigkeit gezogen werden. Hierbei kommt es zur kovalenten Anbindung des Films an das Substrat^[57-59]. Aufgrund der schlechten Übertragbarkeit auf größere bzw. strukturierte Flächen und der im Laufe der Zeit hinzugekommenen Alternativen ist dieses Verfahren heute in der hier beschriebenen Form nicht mehr gebräuchlich.

Auch andere Metalle als Gold wurden bereits via ATRP erfolgreich funktionalisiert. Exemplarisch soll letztlich in diesem Abschnitt anhand von Schema 1.8 noch die elektrochemische Anbindung eines ATRP Initiators an die Oberfläche von Eisen nach Matrab et al. aufgeführt werden^[60].



Schema 1.8: Einführung eines ATRP Initiators auf der Oberfläche von Eisen nach Matrab et al..

Ein Benzoldiazoniumkation kann durch Anlegen einer Spannung von ~300 mV an der Kathode, welche durch das metallische Substrat gegeben ist, angebunden werden; dabei kommt es zur Freisetzung von elementarem Stickstoff. Benzoldiazoniumverbindungen können im Labor einfach durch Umsetzung des entsprechenden Aminobenzolderivats mit Natriumnitrit im sauren, wässrigen Medium über eine so genannte „Sandmeyer-Reaktion“ synthetisiert werden^[61]. Dieser Ansatz ist insbesondere für die Beschichtung technischer Metallteile und Legierungen zum Schutz vor Korrosion interessant, da die Pfropfschichten auf dem Metall fest angebunden sind und nicht durch die Einwirkung von Lösemitteln abgewaschen werden können^[60].

1.2.2 ATRP auf Polymersubstraten

Ebenso wurden technische Polymere, auf denen keine oder nur wenige reaktive Gruppen für eine Anbindung eines Initiators vorhanden sind nach spezieller Vorbehandlung erfolgreich via ATRP mit Pfropfcopolymeren funktionalisiert. Xu et al. setzten Membranen aus Nylon mit Formaldehyd um; die somit an den Amidgruppen dieses Polymers generierten Hydroxygruppen wurden anschließend mit α -Br verestert. Diese Membranen wurden dann mit Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) und Poly(ethylenglycol)methacrylat zur Synthese von Diblockpfropfcopolymeren gepfropft, um die Eigenschaften im Hinblick auf die Resistenz gegen Proteinablagerungen („Anti-fouling“) zu verbessern^[62]. Kizhakkedathu et al. und Mittal et al. funktionalisierten monodisperse „Latexpartikel“ aus Polystyrol von ~570 und ~880 nm Durchmesser mit PNIPAAm und anderen Pfropfcopolymeren, um deren Charaktere reversibel steuern zu können. Die bereits vorhandenen Partikel wurden in einer „Shell-Growth Polymerization“ durch thermisch initiierte Pfropfcopolymerisation von Styrol und einem weiteren Monomer mit ATRP Initiatorfunktionalität, einem so genannten „Inimer“, vorpräpariert^[9-11]. Yang et al. führten auf Membranen aus Polypropylen Hydroxygruppen ein, indem sie eine dünne Schicht 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in Gegenwart von Benzophenon und Eisen(III)-chlorid via Photografting pfropften^[63]. Anschließend erfolgte die Veresterung mit 2-Brompropionylbromid und ATRP von *D*-Gluconamidoethylmethacrylat (GAMA) zur Herstellung von Materialien zur Proteinerkennung^[64].

Singh et al. aktivierten Membranoberflächen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) via Plasmabehandlung und setzten die somit eingeführten Epoxidgruppen mit Polyglycidylmethacrylat um^[65]. Nach erfolgter Anbindung eines Bromalkylinitiators erfolgte ATRP von 2-Vinylpyridin zur Synthese von Ionenaustauschermembranen. Chen et al. gingen

einen alternativen Weg und behandelten das PVDF mit einer wässrigen Lösung von Lithiumhydroxid bei 80°C und generierten somit Hydroxygruppen durch Eliminierung des Fluors via Bildung von Lithiumfluorid, welche anschließend mit α -Br verestert wurden^[66]. PVDF ist darum als Basismaterial interessant, weil es chemisch inert ist und eine sehr gut Temperaturbeständigkeit besitzt^[67]. Wenn für spezielle Anwendungen keine hohe Effizienz der Initiierung einer ATRP gefordert ist, können die auf dem PVDF vorhandenen Fluoratome auch selbst als Initiator genutzt werden. Xue et al. sparten sich somit den Schritt der Einführung eines „gängigen“ Initiators und pfpfpten 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) auf das PVDF Substrat. Das resultierende Pfpfpcopolymer PVDF-g-PDMAEMA wurde zur Synthese von stimuli-responsiven Membranen via Ausfällung durch Phasenseparation verwendet^[68]. Auch Zellulose eignet sich aufgrund der zahlreich vorhandenen Hydroxygruppen bestens zur direkten Anbindung eines Bromalkylinitiators. Wang et al. pfpfpten Natriumacrylat via ATRP auf Mikrofiltrationsmembranen aus regenerierter Zellulose, welche als Ionenaustauscher verwendet wurden^[28].

1.3 Stimuli-responsive Polymere auf festen Oberflächen

Polymere werden als „intelligent“ bezeichnet, wenn diese durch einen äußeren Reiz, einen so genannten „Stimulus“, reversibel einen sprunghaften Wechsel ihrer Eigenschaften durchlaufen können, was sich beispielsweise durch Änderung des Volumens oder der Benetzungseigenschaften äußern kann. Ein Stimulus kann ein Wechsel des pH-Wertes, der Umgebungstemperatur oder anderer Bedingungen wie der Salzkonzentration bzw. des Lösemittels sein. Besonders wenn solche Materialien in Kontakt mit dem wässrigen Medium stehen, gewinnen „intelligente“ Oberflächen zunehmend an Bedeutung. Diese Polymere zeigen dieses Verhalten unabhängig davon, ob sie frei in Lösung vorliegen oder fest auf einer Oberfläche verankert sind und somit lediglich in die Lösung hineinragen^[69]. Die folgende Abbildung 1.3 zeigt die drei in der vorliegenden Arbeit via ATRP synthetisierten stimuli-responsiven Polymere PNIPAAm, PAA und PMAA.

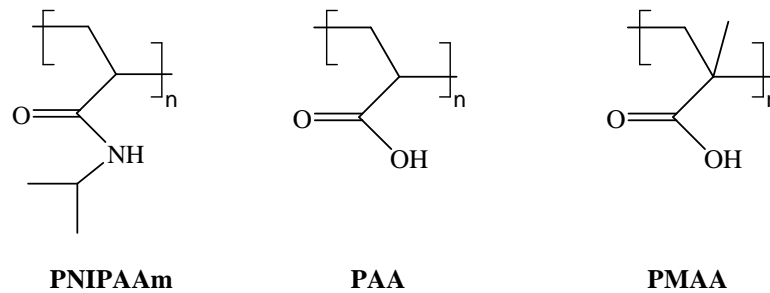


Abbildung 1.3: Strukturformeln der stimuli-responsiven Polymere PNIPAAm, PAA und PMAA.

Wie durch Abbildung 1.3 gezeigt ist, besitzt PNIPAAm hydrophile und hydrophobe Gruppen. Die unmittelbare Folge daraus ist ein sensibles Gleichgewicht der Lösungseigenschaften dieses Polymers in Wasser.

PNIPAAm weist bei $\sim 32^\circ\text{C}$ in Wasser eine so genannte „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST) auf^[5, 6, 70]. Ist die Temperatur kleiner als 32°C , so findet hydrophobe Hydratation der eigentlichen Polymerkette sowie der Isopropylgruppen statt. Das Wasser umgibt diese hydrophoben Einheiten nicht in der sonst für den flüssigen Zustand üblichen Struktur, sondern es nimmt für die Bildung von „Hydratkäfigen“ eine geordnete Struktur an, welche der des Eises entspricht^[5]. Somit kommt es zwar zu einer Herabsetzung der Entropie, das Polymer liegt aber gelöst vor, weil gleichzeitig Wasserstoffbrücken von den hydrophilen Amidgruppen zum umgebenden Wasser gebildet werden, welche die freie Enthalpie der Lösung insgesamt herabsetzen. Bei Erhöhung der Temperatur werden die Wasserstoffbrückenbindungen sukzessive aufgebrochen; durch die Freisetzung der Wassermoleküle überwiegt nun der entropische Anteil der freien Enthalpie. Als Konsequenz wird das Polymer bei Erreichen der LCST unlöslich und die Struktur kollabiert. Dieser Vorgang hat eine rapide Verkleinerung des Volumens zur Folge, da das Wasser aus dem Polymer abrupt verdrängt wird. Abbildung 1.4 zeigt das von Shibayama et al. vorgeschlagene Phasediagramm von PNIPAAm^[6].

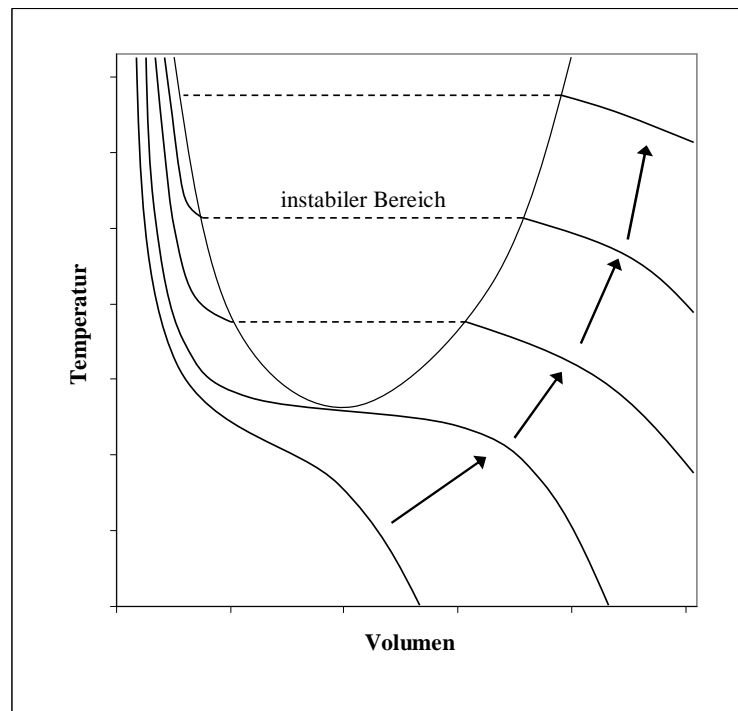
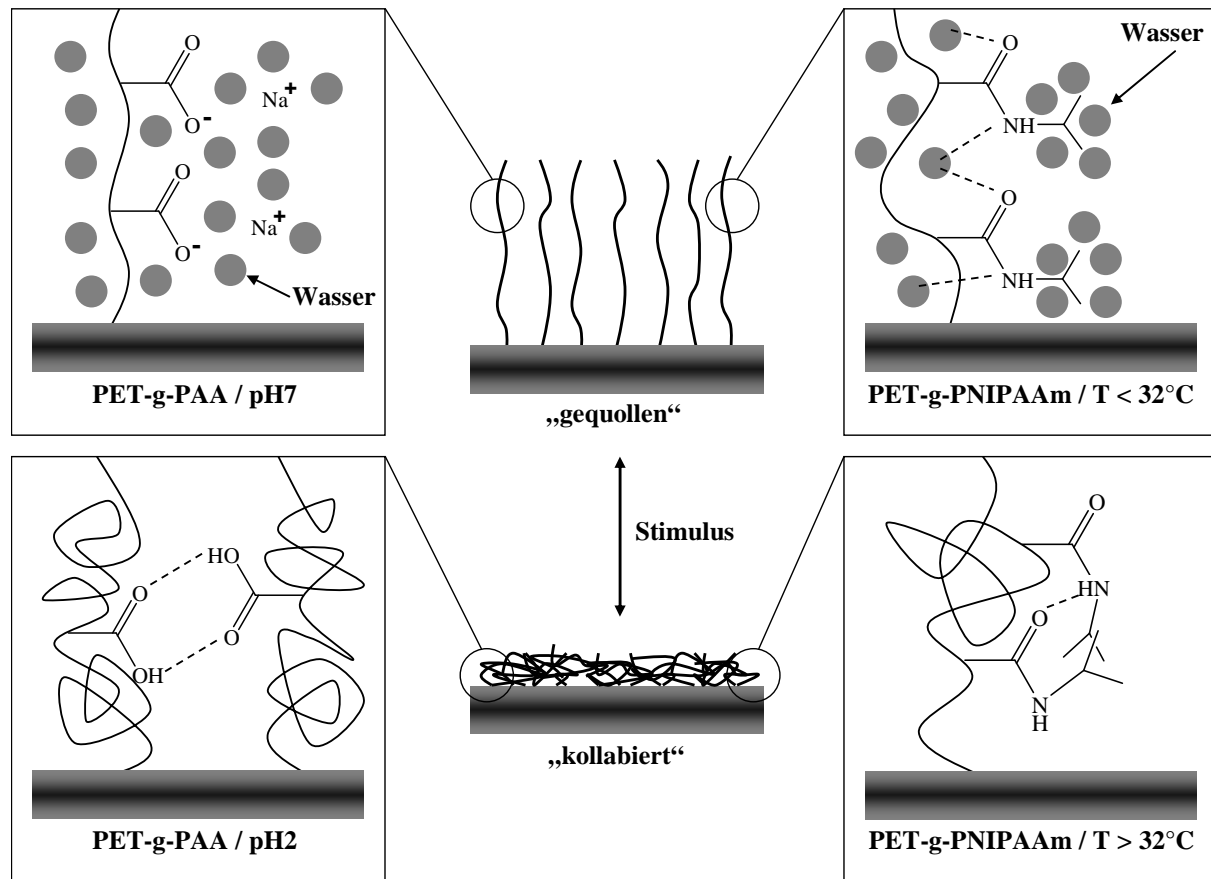


Abbildung 1.4: Schematisch dargestellter Volumenphasenübergang eines stimuli-responsiven Polymers nach Shibayama et al..

Die LCST kann durch Hinzufügen von hydrophileren Gruppen erhöht werden, was durch die Pfeile in Abbildung 1.4 angedeutet ist. Die Einführung hydrophilerer Anteile wurde von Shibayama et al. durch Copolymerisation von NIPAAm mit Acrylsäure erreicht. Steigt der Anteil der Acrylsäure, so steigt die Diskontinuität des Volumenphasenübergangs, d. h. der Kollaps findet abrupter statt und geht mit einer verstärkten Volumenreduktion einher. Bei einem Anteil von mehr als ~40 % Acrylsäure zeigt das PNIPAAm / PAA Copolymer keine LCST mehr, da die hydrophilen Anteile überwiegen^[71]. Liegen nun „stimuli-responsive“ Polymere oberflächenfixiert auf festen Substraten vor, so kann durch Anwendung des entsprechenden Stimulus die Schichtdicke des Films reversibel geändert werden. Schema 1.9 stellt das Verhalten von PNIPAAm und PAA (auch stellvertretend für PMAA) beim Phasenübergang, ausgelöst durch den entsprechenden Stimulus, dar.



Schema 1.9: Verhalten der stimuli-responsiven Polymere PNIPAAm (vgl. Text oben) und PAA (vgl. Text unten) bei Wechsel der Umgebungsbedingungen.

Wie Schema 1.9 verdeutlicht, hat das stimuli-responsive Verhalten von PAA (und PMAA) eine andere Ursache, als es bei PNIPAAm der Fall ist. Da PAA einen pK_a Wert von $\sim 4,5$ besitzt, sind infolgedessen bei einem pH-Wert von 7 alle Carboxylgruppen deprotoniert und es kommt darum zu inter- und intramolekularer Abstoßung der negativ geladenen Gruppen. Das Polymer quillt stark auf und die Moleküle nehmen hierbei die Struktur expandierter Knäuel an. Werden die Carboxylgruppen bei Verkleinerung des pH-Werts protoniert, so lassen die Abstoßungskräfte nach und es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken; PAA liegt nun als kollabiertes Knäuel vor. Dieser Prozess erfolgt bei Überschreiten des pK_a Wertes jedoch nicht sprunghaft; es handelt sich um einen mehr oder weniger breiten Übergangsbereich^[72].

Kombiniert man stimuli-responsive Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften auf einem Substrat, so können die enthaltenen Pfropfschichten durch Änderung der Bedingungen, hier vom pH-Wert oder der Temperatur, geschaltet werden^[69]. Auch andere Arbeitsgruppen untersuchen gegenwärtig Strukturen aus dual-responsiven Pfropfcopolymeren, wobei man sich die durch den Phasenübergang veränderten Benetzungseigenschaften einer Oberfläche

zu Nutze macht. Dabei besteht zum einen die Möglichkeit, dieses Ziel durch die Synthese von Diblockpfropfcopolymeren zu erreichen^[47, 48, 73-75]. Peng et al. stellten beispielsweise Diblockpfropfcopolymere durch sequenzielle Pfropfung von NIPAAm und Methacrylsäure auf porösen Membranen aus Polyethylen via Photografting her^[76]. Weiterhin können Oberflächen auch durch Co-Grafting funktionalisiert werden; hierbei sind zwei verschiedene Polymere nebeneinander auf dem Substrat aufgepfropft. Stamm et al.^[77, 78] synthetisierten derartige Strukturen in Form von „Gradienten-Bürsten“ auf Silizium via „Grafting to“ Pfropfung von Poly(2-vinylpyridin) und Poly(*tert.*-butylacrylat), um diese für Trennprozesse in Mikrokanälen zu nutzen.

1.4 Membranen und andere Substrate als Modellsysteme

Im Zuge der Miniaturisierung von Geräteeinheiten, welche immer häufiger Anwendungen in den Bereichen Mikroreaktionstechnik, Biomedizin oder der instrumentellen Analytik finden, wird von vielen Arbeitsgruppen im Hinblick auf die Oberflächenmodifikation der verwendeten Werkstoffe und dem Verhalten von Flüssigkeiten in diesen „Kleinsteinheiten“ intensive Forschung betrieben. Eines der Entwicklungsziele ist es, ganze Systembestandteile wie Ventile, Sensoren und Pumpen aus „schaltbaren“ Polymeren herzustellen. Zum einen ist der Einsatz von mechanischen, beweglichen Teilen mit sinkender Größe technisch immer schwieriger zu realisieren, zum anderen kann deren Störungsanfälligkeit ein Problem darstellen. Werden Bauteile, wie etwa Ventile, aus Pfropfcopolymeren bzw. vernetzten Hydrogelen eingesetzt, so können diese Nachteile überwunden werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass diese Materialien erheblich geringere Fertigungskosten mit sich bringen^[79, 80].

Führend auf diesem Gebiet sind neben Gerlach et al. auch beispielsweise Okano et al.^[81], Ionov et al.^[78], Beebe et al.^[80] und Frechet et al.^[82]. In deren Untersuchungen wurden Modellsubstrate wie Silizium- und Glasträger für „Mikrokanäle“ sowie Glaskapillaren mit Durchmessern im Bereich zwischen 50 und 1500 µm funktionalisiert. Durch Einbringen eines Tropfens Monomerlösung an die gewünschte Stelle in der Kapillare, welche zudem Crosslinker und einen geeigneten Initiator enthielt, konnten durch Erwärmen (AIBN oder Ammoniumpersulfat) oder Bestrahlung mit UV-Licht (Benzophenon) oberflächenverankerte „Hydrogel-Ringe“ aus PNIPAAm oder Polyacrylamid hergestellt werden. Diese so generierten „Mikroventile“ erwiesen sich gegenüber Waschprozeduren, Druckeinwirkungen und Versuchsreihen mit dauerhaften Öffnen und Schließen der Strukturen für konvektiven

Fluss als äußerst robust. Frechet et al. zeigten beispielsweise, dass strukturelle Schädigungen von gequollenem Hydrogel, synthetisiert aus einer nur 5%igen PNIPAAm Lösung in 1500 µm Kapillaren auch bei Anwendung von Drücken bis zu ~14 bar vollkommen ausblieben^[82]. Solche Messungen werden in der Regel mit Hilfe handelsüblicher HPLC-Komponenten durchgeführt. Werden die geometrischen Abmessungen der funktionalisierten Substrate erheblich kleiner, so wird die Charakterisierung aufgrund der geringeren Flüsse in einer einzelnen Kapillare schwieriger.

Ein geeigneter Lösungsansatz ist die Anwendung von Kapillarporenmembranen aus Aluminiumoxid^[50] oder Polymerwerkstoffen, wie das in der vorliegenden Arbeit benutzte Polyethylenterephthalat^[12-14, 35, 39, 83], als Modellsystem. Alternativ sind auch Membranen aus Polycarbonat^[84, 85] erfolgreich funktionalisiert worden. Diese Substrate bieten aufgrund Ihrer zumeist hohen Porendichte die Möglichkeit mittels herkömmlicher Ultrafiltrationszellen Messungen durchzuführen, da sich die Flüsse der parallel geschalteten Poren addieren. Diese Substrate bringen ebenfalls den Vorteil einer großen spezifischen Oberfläche mit, welche somit auch eine gravimetrische Charakterisierung selbst dünnster Funktionalschichten im einstelligen Nanometerbereich mit geringer Fehlertoleranz ermöglicht (vgl. Tabellen 3.1 und 5.6). Somit können etablierte Synthesebedingungen eine spätere Übertragung auf kleinste Strukturen in so genannten „Lab-on-a-chip“ Systemen ermöglichen.

Bedingt durch den Modellcharakter der verwendeten Membranen, welcher durch die sehr enge Porengrößenverteilung sowie der isozylindrischen Porenstruktur gegeben ist, kann anhand des Gesetzes von Hagen-Poiseuille der resultierende Fluss pro Zeiteinheit in Abhängigkeit vom Porenradius berechnet werden^[13, 86, 87].

$$\frac{V_p}{\Delta t} = \frac{\pi \cdot r_p^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot L_p} \quad \text{Gleichung 1.6}$$

V_p = Volumen der Messflüssigkeit [m^3]

Δt = Messzeit [s]

r_p = Porenradius [m]

Δp = Druckdifferenz [bar]

η = Viskosität [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

L_p = Länge der Pore [m]

Gleichung 1.6 gilt hierbei für eine einzelne, laminar von einem Medium durchflossene Pore bzw. Kapillare. Bei Berücksichtigung aller Poren, welche in festgelegter Messzeit bei gegebener Druckdifferenz zum erhaltenen Volumen führen, kann Gleichung 1.6 zur Berechnung der Porendichte zur folgenden Gleichung 1.7 umgeformt werden.

$$N_p = \frac{128 \cdot V_p \cdot \eta \cdot L_p}{\pi \cdot \Delta t \cdot A_M \cdot \Delta p \cdot d_p^4} \quad \text{Gleichung 1.7}$$

N_p = Porendichte [m^{-2}]

A_M = aktive Messfläche [m^2]

d_p = Porendurchmesser [m]

Die Werte V_p und Δt sind die resultierenden Daten der Messung der Flüssigkeitspermeabilität, während d_p via Permporometrie oder alternativ auch via Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden kann (vgl. Tabelle 3.1). A_M ist die bei der Messung der Flüssigkeitspermeabilität „aktive“ Messfläche der Membranprobe.

Sind nun der Porendurchmesser und die Porendichte des Substrates bekannt, kann mit Hilfe einfacher geometrischer Berechnungen, anhand der Gleichungen 1.8 und 1.9 die Porösität sowie die spezifische Oberfläche berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{d_p^2 \cdot \pi \cdot N_p}{4} \quad \text{Gleichung 1.8}$$

$$A_{\text{spez}} = d_p \cdot \pi \cdot L_p \cdot N_p + 2 \cdot (1 - \varepsilon) \quad \text{Gleichung 1.9}$$

ε = Porösität

A_{spez} = spezifische Fläche [m^2/m^2]

Ist anhand des Basismaterials der entsprechenden Membranen die Porendichte durch Kombination von Messungen der Flüssigkeitspermeabilität und Permporometrie bzw. Rasterelektronenmikroskopie bestimmt worden, so kann bei erneuter Messung der Permeabilität einer funktionalisierten Membran mit der umgestellten Gleichung 1.7 auf die resultierende Schichtdicke des Pfropfcopolymers geschlossen werden. Die resultierende effektive hydrodynamische Schichtdicke ist durch Gleichung 1.10 gegeben.

$$I_h = \frac{d_p - d_F}{2}$$

Gleichung 1.10

I_h = effektive hydrodynamische Schichtdicke [nm]

d_p = Porendurchmesser der Basismembran [nm]

d_F = gemessener Porendurchmesser nach der Funktionalisierung [nm]

Aufgrund der Tatsache, dass d_p bzw. d_F mit der Wirkung zur vierten Potenz in Gleichung 1.7 einfließt, können selbst kleinste Änderungen der hydrodynamischen Schichtdicke beim Wechsel der Konformation des Pfropfcopolymers exakt untersucht werden (vgl. 1.3).

1.5 Spezielle Methoden zur Charakterisierung poröser Membranen

Zum Zweck der vorliegenden Arbeit wurden die synthetisierten Proben mit Hilfe häufig für Membranen angewandter Methoden, wie Messungen der Flüssigkeitspermeabilität, FTIR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Gravimetrie charakterisiert. Aufgrund der Sonderstellung zweier weiterer Methoden, nämlich der Permporometrie sowie der Messung des transmembranen Strömungspotentials, wird in den folgenden beiden Abschnitten eine detaillierte Erklärung dieser Begriffe aufgeführt.

1.5.1 Analyse der Porengrößenverteilung via Permporometrie

Die Permporometrie ist eine spezielle Methode, um die Porengrößenverteilung von porösen Materialien, wie beispielsweise Membranen oder Filter, zu bestimmen. Die Analyse der Porenstruktur erfolgt bei der Permporometrie gewöhnlich anhand der Daten von zwei hintereinander durchgeführten Messungen, bei welchen der Gasvolumenstrom durch die Probe in Abhängigkeit der herrschenden Druckdifferenz gemessen wird. Zunächst erfolgt die so genannte „trockene“ Messung, im zweiten Schritt wird die Probe mit einer Flüssigkeit getränkt und erneut „nass“ vermessen. Abbildung 1.5 zeigt ein exemplarisches Ergebnis eines Messablaufs einer Basismembran mit 420 nm nomineller Porengröße.

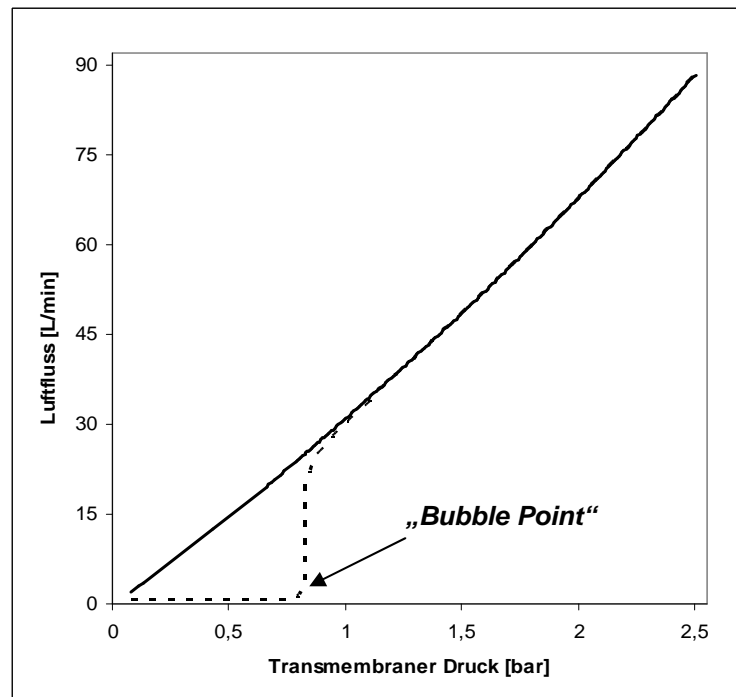


Abbildung 1.5: Auftragung vom Luftfluss als Funktion des transmembranen Drucks, exemplarisch für eine PET 420 Basismembran; der Durchmesser des begrenzenden O-Rings betrug hierbei 22 mm. Trockenmessung = —, Nassmessung: - - - -.

Bei der Trockenmessung steigt der Luftfluss mit wachsendem transmembranem Druck an. Die für den zweiten Schritt getränkte Membran lässt zunächst kein Luftfluss zu, da die Kohäsionskraft der Flüssigkeit mit den Porenwänden überwiegt. Im Falle der PET 420 Membranen wird die Entnetzung, der so genannte „Bubble Point“, also der Punkt, an dem die Flüssigkeit spontan aus den Poren verdrängt wird^[88], bei ~0,8 bar transmembranem Druck erreicht. Als Tränkungsmedium wird in der Regel „Galwick“ (1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen) verwendet, da es sich durch eine besonders geringe Oberflächenspannung auszeichnet und somit auch für die Messung von sehr kleinen Poren bis ~20 nm geeignet ist. Eine wichtige Voraussetzung für diese Messmethode ist, dass die Grenzflächenenergie (= Oberflächenspannung) zwischen flüssiger und fester Phase kleiner ist, als jene zwischen der festen und der gasförmigen Phase. Somit kann die Entnetzung nur unter Aufwendung zusätzlicher Energie in Form einer Druckdifferenz erfolgen, sodass wieder ein Gasfluss möglich wird. Der Zusammenhang zwischen der zur Entnetzung nötigen Druckdifferenz und dem Porendurchmesser der Membranprobe ist durch die Laplace-Gleichung^[89, 90] gegeben.

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \gamma_{l,g} \cdot \cos \theta}{d_p}$$

Gleichung 1.11

Δp = Druckdifferenz [bar]

$\gamma_{l,g}$ = Grenzflächenenergie flüssig/gasförmig der Flüssigkeit [J/m^2]

θ = Kontaktwinkel der Flüssigkeit

d_p = Porendurchmesser [m]

Gleichung 1.11 zeigt, dass die Flüssigkeit aus den größeren Poren zuerst verdrängt wird. In entsprechend kleineren Poren findet die Entnetzung mit steigendem Druck statt. Für die Größe von Δp ist nicht die Form oder das Volumen der in der Probe vorhandenen Poren entscheidend, sondern nur die engste Stelle des Porensystems^[90]. Bei diesen Messungen werden weiterhin nur Poren registriert, welche sich über die gesamte Dicke der Probe erstrecken, da nur hier Flüssigkeitsverdrängung stattfinden kann. Defekte, wie etwa Kavitäten, oder unregelmäßige Porenwände können über dieses Verfahren nicht charakterisiert werden (vgl. 4.1.1 und 4.4.3).

1.5.2 Analyse der Oberflächenladung via Messung des transmembranen Strömungspotentials

Wenn eine Kapillare von einer leitfähigen Lösung durchströmt wird, so kann an deren Enden ein Potential, das Strömungspotential, gemessen werden. Ursache hierfür ist die an Oberflächen üblicherweise vorhandene elektrochemische Doppelschicht. Diese besteht zum einen aus einer Stern-Schicht und zum anderen liegt oberhalb der Stern-Schicht die so genannte Gouy-Chapman-Schicht vor, welche zwar eine innere Orientierung besitzt, aber bei Strömung bewegt werden kann^[91]. Die Stern-Schicht unterteilt sich in zwei weitere Bestandteile. Diese bestehen aus Anionen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, der inneren Helmholtzschicht, und aus darüber angeordneten Kationen, der äußeren Helmholtzschicht. Während sich Anionen leichter aus den Solvathüllen des sie umgebenden Wassers befreien lassen und an der Oberfläche adsorbieren, bleiben die Kationen solvatisiert. Hierbei nehmen die positiv geladenen Kationen in ihrer Solvathülle einen festgelegten Abstand zur Oberfläche ein, sodass eine starre und fest lokalisierte Sternschicht entsteht. Abbildung 1.6 zeigt den Aufbau der Doppelschicht anhand einer schematischen Darstellung.

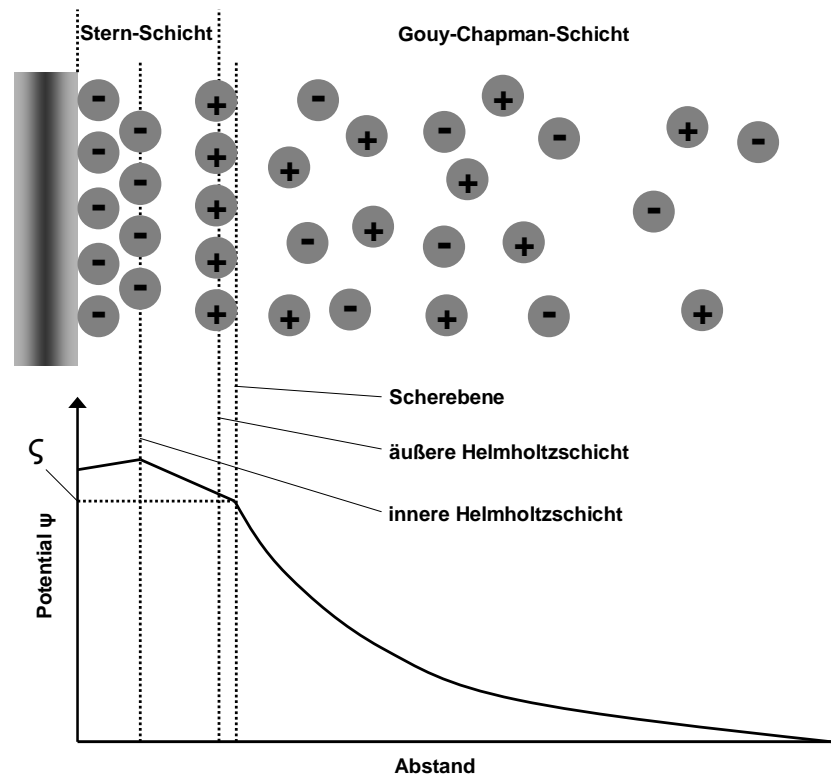


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Bestandteile der elektrochemischen Doppelschicht sowie die Lage der Potentiale^[Schwuger]. ζ = Zetapotentiale [V].

Bei Anlegen einer tangentialen Strömung bleiben die Ionen der Stern-Schicht umso stärker lokalisiert, je näher sie sich an der Oberfläche befinden. Es zeigt sich ein leichter, bis zur Grenze dieser Schicht linearer Abfall des Potentials. In der Gouy-Chapman-Schicht fällt das Potential hingegen exponentiell bis auf Null ab. In dieser Schicht entsteht eine Scherebene; das hier vorliegende Potential wird als Zetapotentiale bezeichnet. Je größer die Druckdifferenz zwischen den beiden Öffnungen der Kapillare ist, desto größer ist das gemessene Strömungspotential. Unter den beiden Voraussetzungen, dass der Durchmesser der Kapillare bedeutend größer ist als die Dicke der Doppelschicht sowie einer laminaren Strömung, kann das Zetapotentiale mittels der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung berechnet werden^[92].

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta p} \cdot \frac{\kappa_l \cdot \eta}{\epsilon_l \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gleichung 1.12}$$

ζ = Zetapotentiale [V]

ΔE = transmembranes Strömungspotential [V]

Δp = hydrodynamische Druckdifferenz [bar]

κ_l = Leitfähigkeit des Messmediums [$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]

η = Viskosität des Messmediums [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

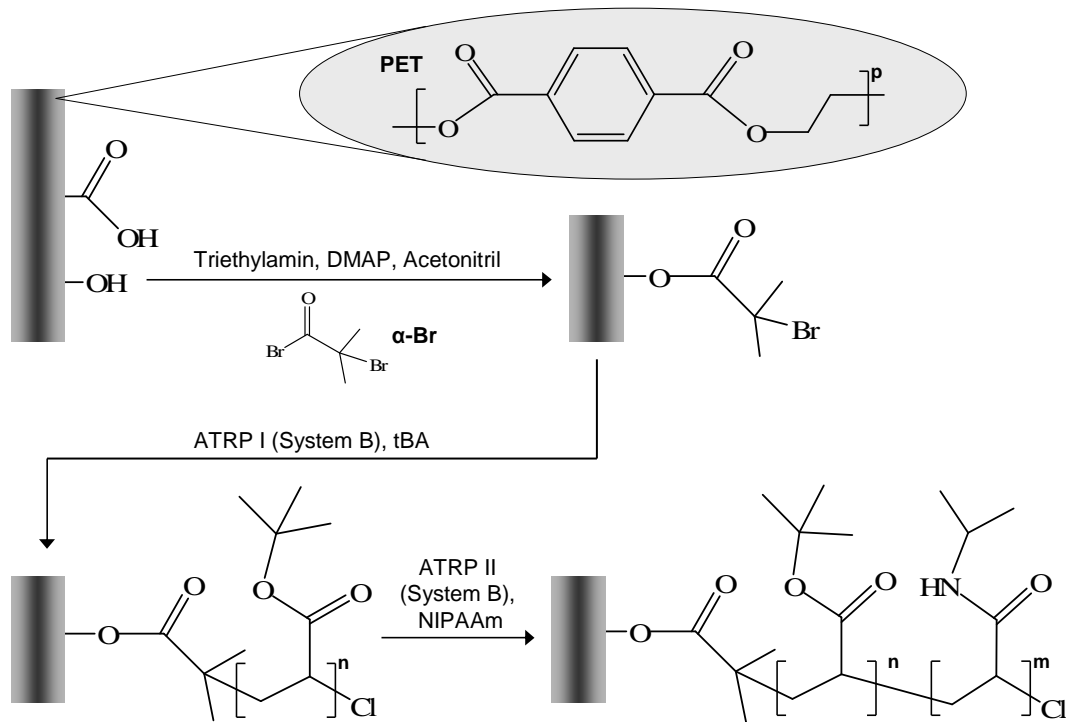
ϵ_1 = Dielektrizitätszahl des Messmediums

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (Dielektrizitätskonstante des Vakuums)

Anhand des Zetapotentials kann die Ladung einer Oberfläche charakterisiert werden. Wird der pH-Wert variiert, so ändert sich auch die Oberflächenladung. Werden die Oberflächen mit ungeladenen, hydrophilen Pfropfcopolymeren wie beispielsweise PNIPAAm oder Polyethylenglykol (PEG) funktionalisiert, so zeigen sie unabhängig vom pH-Wert der Lösung keine Oberflächenladung. Solche Pfropfschichten sind bereits ab Dicken von ~20 nm in der Lage, ein darunter liegendes, geladenes Polymer abzuschirmen, sodass die Oberfläche neutral erscheint^[93].

1.6 ATRP auf PET-Kernspurenmembranen

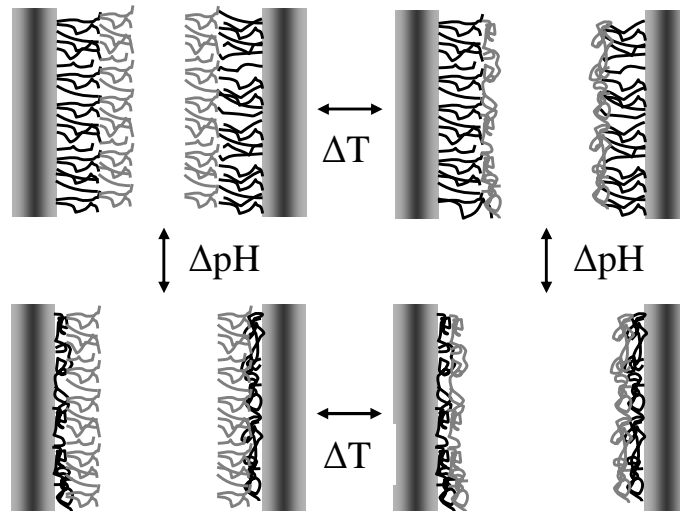
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das technisch bedeutsame Polymer Polyethylenterephthalat (PET) in Form von Kernspurenmembranen nach polymeranaloger Funktionalisierung mit stimuli-responsiven Polymersystemen via ATRP gepfropft. Diese Membranen werden durch Beschuss dünner Folien aus PET mit beschleunigten Edelgasionen hergestellt; hierbei können Porendichte und Porendurchmesser unabhängig voneinander gesteuert werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Membranen im zweiten Schritt des Herstellungsverfahrens mit Natronlauge behandelt werden, liegt an der zugänglichen Oberfläche des Basismaterials bereits eine signifikante Konzentration reaktiver Funktionalgruppen vor. Wie das folgende Schema 1.10 zeigt, kann somit durch direkte Veresterung der Hydroxygruppen, ~0,2 Gruppen / nm² auf dem Basismaterial, mit dem Bromalkylinitiator α -Br in nur einem Reaktionsschritt eine für die ATRP fertig präparierte Membranprobe erhalten werden. Um die Funktionalgruppendichte zu erhöhen, kann das PET zur Generierung neuer Carboxylgruppen einer oxidativen Hydrolyse unterworfen werden^[12, 94, 95]. Anschließend Aktivierung der Carboxylgruppen mit 1-Hydroxytriazolhydrat und N,N'-Diisopropylcarbodiimid^[94-96] und Umsetzung mit Ethanolamin (EtAm) führt zu ~1 Gruppen / nm² an verfügbaren Hydroxyfunktionalitäten für die Anbindung des Initiators (vgl. Schema 3.2).



Schema 1.10: Veresterung der auf PET vorhandenen Hydroxygruppen mit α -Br und anschließende Synthese des Diblockpfropfcopolymers PET-g-PtBA-b-PNIPAAm in DMF mit Me₆TREN / CuCl als Katalysator (System B) via ATRP.

Schema 1.10 zeigt weiterhin die in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführte Synthese des Diblockpfropfcopolymers PET-g-PtBA-b-PNIPAAm. Wird die ATRP in DMF durchgeführt, so ist eine „sequenzielle“ Pfropfung von Monomeren mit hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften möglich. Eine nähere Beschreibung der Polymerisationssysteme A und B ist in Abschnitt 3.2.1 aufgeführt. Alem et al. publizierten im September 2007 einen Artikel, in dem die ATRP von NIPAAm auf Kernspurenmembranen beschrieben wurde^[14]. Die Untersuchungen beschränkten sich hierbei jedoch auf die Funktionalisierung von Basismembranen in einem wässrigen NIPAAm System (vgl. 4.1.1). Die Publikation erster ausgewählter Daten und Synthesevorschriften aus den Abschnitten 3.2, 3.6 und 5.1 für die vorliegende Arbeit erfolgte im Juli 2007.

Werden die in Schema 1.10 dargestellten PET-g-PtBA-b-PNIPAAm Membranen einer selektiven Hydrolyse unterworfen, so können dual-responsive PET-g-PAA-b-PNIPAAm Membranen erhalten werden.



Schema 1.11: Darstellung der vier möglichen „Schaltstufen“ von gepfropften dual-responsiven PET-g-PAA-b-PNIPAAm „Bürsten“ bei Wechsel der Temperatur bzw. des pH-Wertes auf der inneren Oberfläche der PET Kernspurenmembranen.

Sind solche Polymersysteme nun auf der inneren Oberfläche der zylindrischen Poren der verwendeten PET Membranen fixiert, so können, wie Schema 1.11 zeigt, durch Wechsel der Umgebungsbedingungen bis zu vier unterschiedliche Porendurchmesser eingestellt werden (vgl. 3.5).

2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, grundlegend neue Wege zur Funktionalisierung der Porenoberflächen von Kernspurenmembranen aus dem technisch bedeutsamen Polymer PET im nominellen Porengrößenbereich von 100 bis 5000 nm mit stimuli responsiven Polymeren zu entwickeln. Um dies zu realisieren, wurde die Anwendung der oberflächeninitiierten „Atom Transfer Radikalpolymerisation“ (ATRP) ausgewählt. Hierbei sollten sich die Untersuchungen auf die Funktionalisierung der gesamten zugänglichen PET Oberfläche mit PNIPAAm als temperatur-responsives und PAA als pH-responsives Pfropfcopolymer zur Synthese von reversibel schaltbaren Poren fokussieren.

Im Rahmen der durchzuführenden Arbeit sollte die Oberfläche des Basispolymers durch eine Abfolge von polymeranalogen Syntheseschritten so funktionalisiert werden, dass es möglich wird, den für die ATRP notwendigen Bromalkylinitiator in variierter Dichte unter Erhalt der Porenstruktur kovalent auf der Oberfläche anzubinden. Um die Dichte der Initiatorgruppen auf der Oberfläche abschätzen zu können, sollte eine solide Methode zur Quantifizierung der für die Initiatoranbindung relevanten Hydroxygruppen etabliert werden. Eine Kernfrage dieser Arbeit ist, wie effektive hydrodynamische Schichtdicke und Pfropfdichte des via ATRP eingeführten Pfropfcopolymers unabhängig voneinander kontrolliert werden können. Somit sind Parameter, wie der Einfluss der Initiatordichte und der Reaktionszeit in Abhängigkeit des gewählten Reaktionssystems zu studieren. Ferner ist von großem Interesse, welche Auswirkungen die Variation der Porengröße des Substrates auf die Synthese und das Verhalten der Pfropfcopolymere hat. Im letzten Teil sind Synthesebedingungen zu entwickeln, sodass Diblockstrukturen, bestehend aus nur einem sowie sequenzieller Kombinationen beider stimuli-responsiver Polymere, auf das Basispolymer aufgepfropft werden können. Hierbei sollte die Reaktivität der Monomere und die Effizienz der Initiierung auf der Oberfläche im Vergleich zur Effizienz der Reinitiierung bei Synthese des zweiten „Blocks“ untersucht werden.

Die hergestellten Proben sollten mit Hilfe bereits für Membranen etablierten Methoden, wie Messungen der Flüssigkeitspermeabilität, Permporometrie, Zetapotential, FTIR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und gravimetrischen Messungen charakterisiert werden. Weiterhin sollte die Charakterisierung von

hochpermeablen Membranen mit und ohne Pfropfcopolymer mit Porengrößen zwischen 3000 und 5000 nm mit Hilfe einer für große Flüsse geeigneten Apparatur mit geringeren Reibungsverlusten, als es bei den bisher verwendeten konventionellen Anordnungen der Fall ist, durchgeführt werden. Der Modellcharakter der Kernspurenmembranen im untersuchten Porengrößenbereich ermöglicht hierbei die Änderung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke des gepfropften Polymers bei der Konformationsänderung, ausgelöst durch einen Stimulus, via Flüssigkeitspermeabilität detailliert zu untersuchen.

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung des Basismaterials vor und nach der polymeranalogen Funktionalisierung

3.1.1 Bestimmung von Porengröße, Porendichte und spezifischer Oberfläche

Zunächst wurden die als Basismaterial für die vorliegende Arbeit benutzten Membranen PET 100, 400, 420, 1000 und 3000 via Permporometrie im Hinblick auf ihre Porendurchmesser und deren Verteilung charakterisiert. Die Abbildung 3.1 zeigt exemplarische Messdaten ausgewählter Basismembranen der Typen PET 100, 420, 1000 und 3000. Die ebenfalls verwendeten PET 5000 Membranen konnten mit dieser Methode nicht charakterisiert werden, da das für den zweiten Schritt der Messungen notwendige Tränkungsmedium 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen (vgl. 5.2.1) die Poren der Membranen nicht ausreichend benetzte.

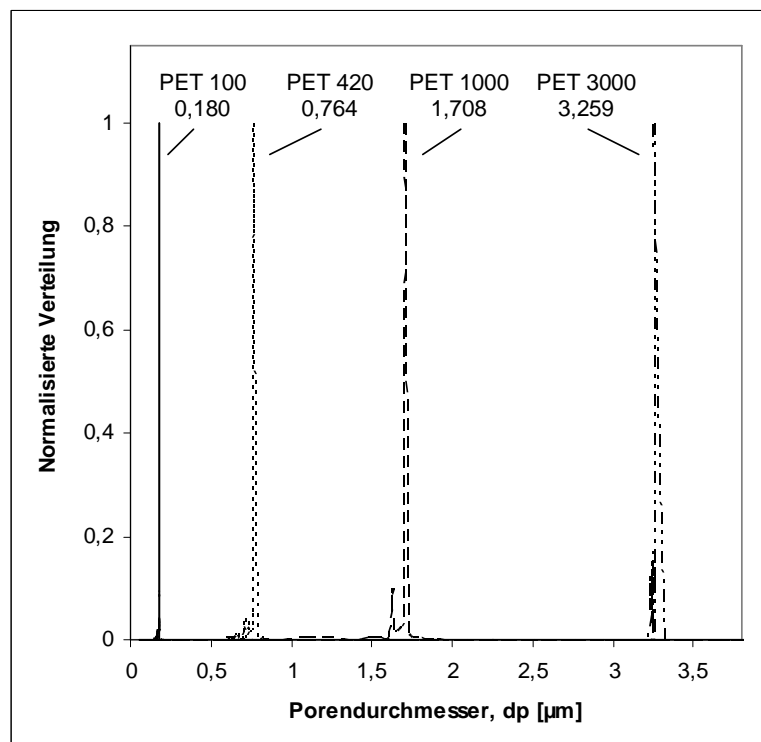
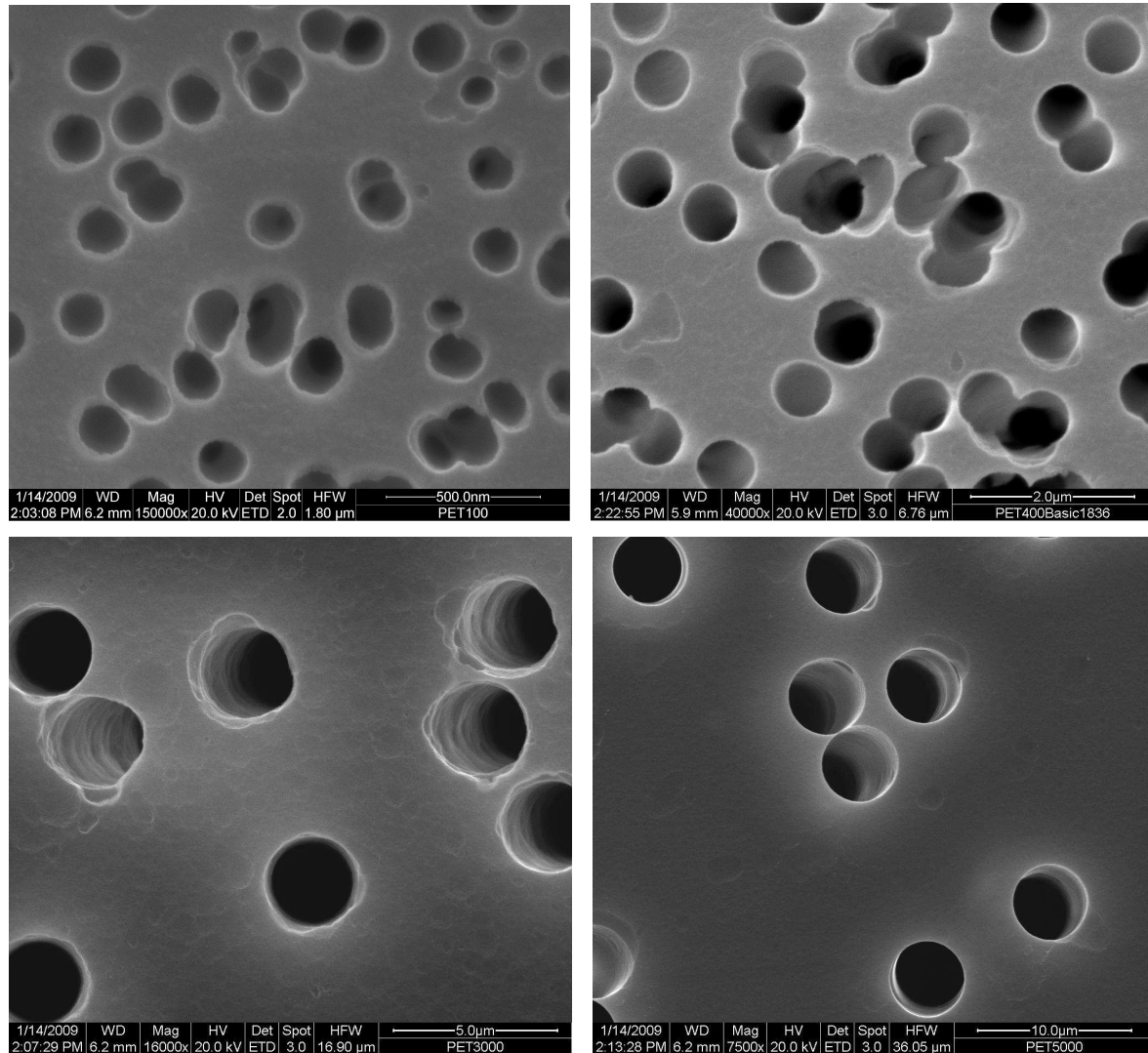


Abbildung 3.1: Darstellung der normalisierten Porengrößenverteilung von ausgewählten PET Membranen.

In Abbildung 3.1 ist ersichtlich, dass die Poren einen deutlich größeren Durchmesser besaßen, als vom Hersteller angegeben^[12, 13]. Im Falle der PET 3000 Membranen war eine erheblich kleinere Differenz zum nominellen Wert festzustellen.

Um die Validität dieser Daten zu prüfen, wurden die Membranen der Porengrößen PET 100, 420, 3000 und 5000 durch Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Der für alle weiteren Berechnungen notwendige Porendurchmesser der PET 5000 Membranen wurde anhand dieser Methode mit Hilfe der Software des Mikroskops graphisch ermittelt. Die Abbildungen 3.2a-d illustrieren die angefertigten Aufnahmen.



Abbildungen 3.2a-d: Analyse der Basismembranen via Rasterelektronenmikroskop. a (links oben): PET 100, 150000fache Vergrößerung; b (rechts oben): PET 420, 40000fache Vergrößerung; c (links unten): PET 3000, 16000fache Vergrößerung; d (rechts unten): PET 5000, 7500fache Vergrößerung.

Die Abbildungen 3.2a-c bestätigen die durch die Permporometrie ermittelten Daten. Zudem setzt sich der hierbei offensichtliche Trend der Annäherung der nominellen an die tatsächlichen Porendurchmesser bei den PET 5000 Membranen, wie Abbildung 3.2d belegt, fort. Im Laufe der polymeranalogen Funktionalisierung kam es im Schritt der oxidativen Hydrolyse bei einigen Membranchargen im Vergleich zu den Basismembranen zu einer leichten Vergrößerung des Porendurchmessers (vgl. Tabelle 3.1). Bei den nachfolgenden

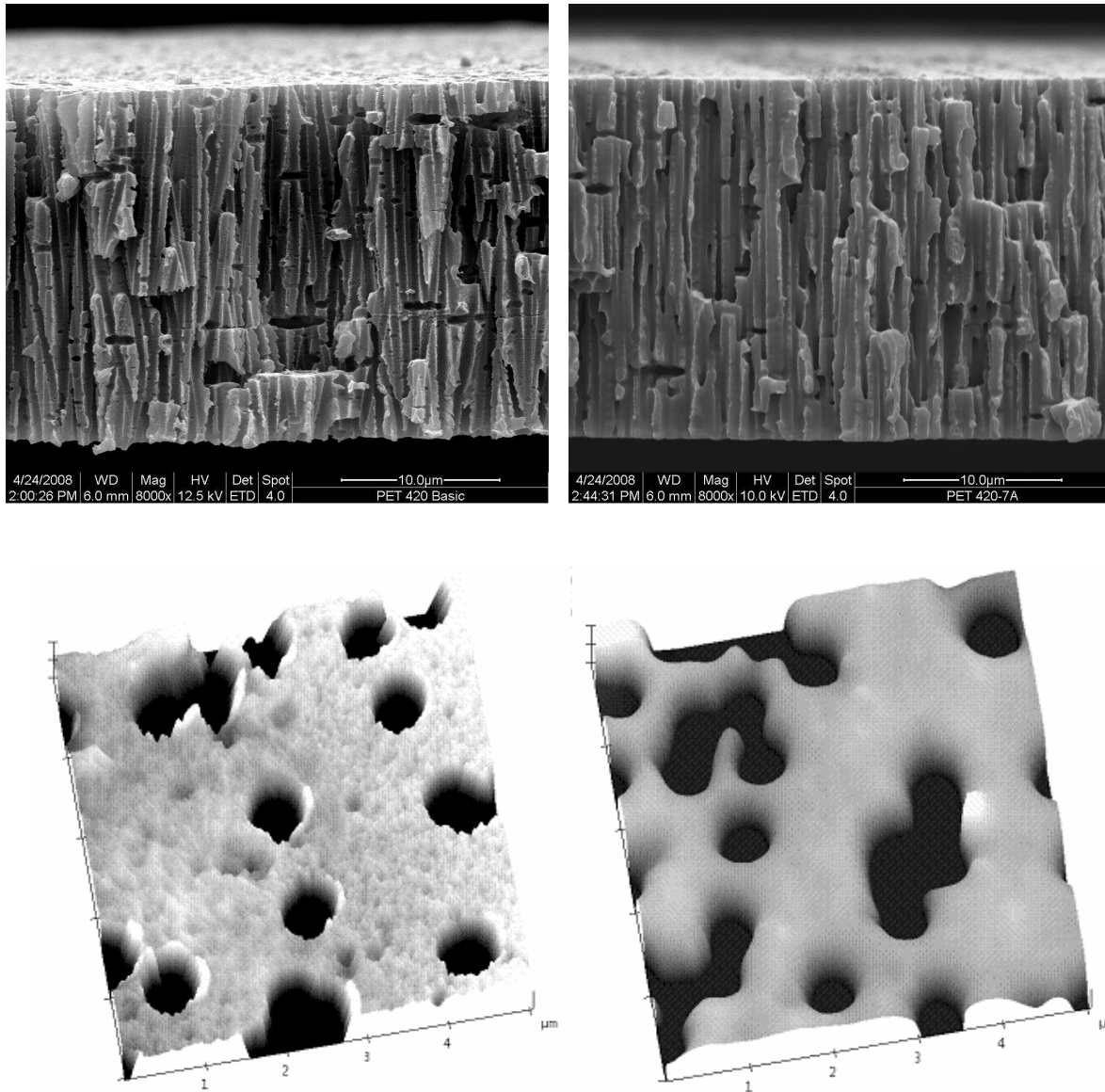
Syntheseschritten, bis hin zur Immobilisierung des Initiators, konnte keine weitere Veränderung dieses Wertes festgestellt werden. Die folgende Tabelle 3.1 fasst die via Permporometrie gemessenen wahren Porendurchmesser sowie die durch Anwendung der Gleichungen 1.7 bis 1.9 berechneten Porendichten, Porositäten und spezifischen Oberflächen zusammen. Es wurden PET 400 mit verschiedenen Zulassungsnummern benutzt, gekennzeichnet als a und b; im Weiteren wird nur eine Differenzierung angegeben, wenn dieser Unterschied einen Einfluss auf die Ergebnisse hatte.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung wichtiger Daten der in dieser Arbeit verwendeten Basismembranen vor und nach der polymeranalogen Funktionalisierung.

Membran	Charge	Delivery No.	Dicke [µm]	Porösität [%]	Spezifische Oberfläche [cm ² /cm ²]	Porendichte [cm ⁻²]	Porendurchmesser ^a [nm]	
							(Basis-membran)	(nach oxidativer Hydrolyse)
PET 100	Ä94029	1336	8	6,5	13,99	280,39 * 10 ⁶	168 ± 16	173 ± 10
PET 400a	Ä03063	1992	23	17,7	27,89	56,71 * 10 ⁶	630 ± 29	641 ± 18
PET 400b	Ä03063	2028	23	17,5	26,23	52,01 * 10 ⁶	654 ± 12	654 ± 19
PET 420	Ä02078	1836	23	18,3	22,96	37,36 * 10 ⁶	760 ± 5	790 ± 17
PET 1000	Ä02034	1246	22	11,7	7,15	4,07 * 10 ⁶	1809 ± 98	1914 ± 23
PET 3000	Ä03088	1944	23	6,4	3,67	0,76 * 10 ⁶	3270 ± 44	k. A.
PET 5000	Ä01039	k. A.	18	6,8	2,83	0,34 * 10 ⁶	5047 ± 197 ^b	k. A.

a = Bestimmung der Standardabweichung anhand von vier Proben; b = Bestimmung via Rasterelektronenmikroskopie.

Weiterhin wurden zur genauen Analyse des Porensystems der Membranen mit und ohne Pfcopolymer Aufnahmen von Querschnitten via Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Die Abbildungen 3.3a-d zeigen neben diesen Daten, exemplarisch für PET 420, zudem Aufnahmen via Rasterkraftmikroskopie derselben Membranen, um die Beschaffenheit der PET Oberfläche sowie der Pfcopfschicht zu evaluieren.

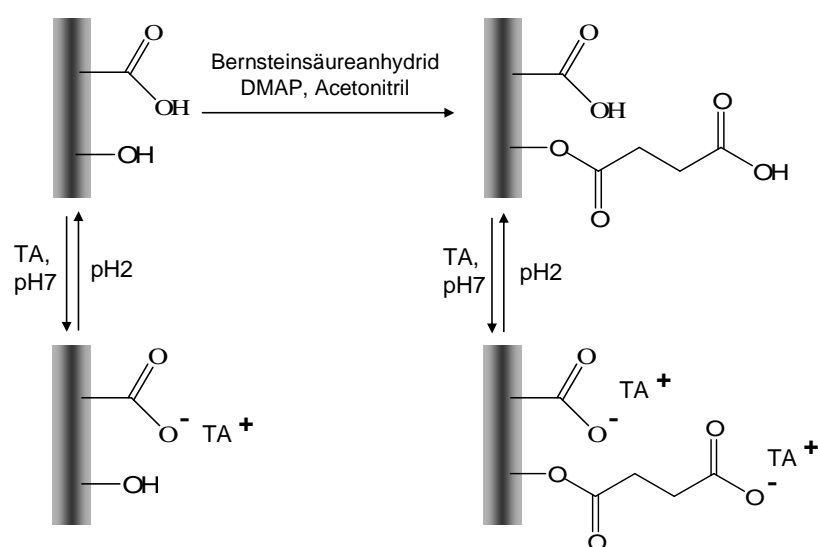


Abbildungen 3.3a-d: Analyse von ausgewählten PET 420 Membranen. Querschnitt via Rasterelektronenmikroskop bei 8000facher Vergrößerung mit und ohne PNIPAAm Pfropfcopolymer. a (links oben): nur mit Initiator; b (rechts oben): mit PNIPAAm, Funktionalisierungsgrad $\sim 18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Rasterkraftmikroskop Analyse der Topographie mit und ohne PNIPAAm; c (links unten): Basismembran; d (rechts unten): Draufsicht auf Probe aus b (rechts oben).

Beim Vergleich der Abbildungen 3.3a-d zeigt sich, dass das Pfropfcopolymer gleichmäßig auf der Probe verteilt ist; die Porenkanäle sind nach der Pfropfcopolymerisation noch offen und deutlich verkleinert. Wie Abbildung 3.3b dokumentiert, besitzt die Probe auch nach der Pfropfcopolymerisation annähernd dieselbe Dicke. Der anhand Abbildung 3.3c graphisch bestimmte Porendurchmesser von $747 \pm 28 \text{ nm}$ ist mit dem Ergebnis der Permporometrie konform. Der RMS Wert, welcher ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche ist, betrug 16 nm ; im Falle der Probe mit Pfropfcopolymer ergab die Auswertung einen Wert von 3 nm .

3.1.2 Funktionalgruppendichte

Die Quantifizierung der in jedem Schritt der polymeranalogen Funktionalisierung zugänglichen reaktiven Oberflächenfunktionalitäten wurde durch reversible Anlagerung des kationischen Farbstoffs Thioninacetat durchgeföhrt^[12]. Nach erstmaliger Anlagerung des Farbstoffes konnten zunächst die Carboxylgruppen erfasst werden. Nach einem zum Zweck dieser Arbeit modifizierten Vorschlag von Bruening et al.^[50] wurden nach Eluieren des Farbstoffs für den ersten Bestimmungsschritt via Ringöffnungsreaktion von Bernsteinsäureanhydrid in Acetonitril bei 55°C die ebenfalls vorhandenen Hydroxygruppen derivatisiert. Das Vorgehen wird anhand von Schema 3.1 verdeutlicht.



Schema 3.1: Bestimmung der oberflächenreaktiven Carboxylgruppen via Anlagerung des kationischen Farbstoffs Thioninacetat (TA) vor und nach der Derivatisierung der Hydroxygruppen (vgl. 5.2.3.2).

Die Differenz der Oberflächenkonzentration der Carboxylgruppen vor und nach der Reaktion entspricht der Konzentration der Hydroxygruppen. Die Tabellen 3.2 und 3.3 fassen die für PET 100, 420, 1000 und 5000 ermittelten Daten zusammen.

Tabelle 3.2: Daten der Oberflächenkonzentration an Carboxyl- (c_{Carboxyl}) und Hydroxygruppen (c_{Hydroxy}) der verwendeten PET 100, 1000 und 5000 Membranen vor und nach den Schritten der polymeranalogen Funktionalisierung (Angaben in Gruppen / nm^2).

Membran	Basismembran ^a		Carboxyliert ^a		Aminiert mit 100 mol % EtAm ^a	
	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}
PET 100	0,3	$0,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
PET 1000	0,2	0,6	$1,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	0,9	$0,8 \pm 0,1$
PET 5000	0,1	k. A.	k. A.	k. A.	0,1	k. A.

a = Mittelwerte und Standardabweichungen wurden anhand von drei unabhängigen Proben bestimmt. Bei Datenangaben ohne Standardabweichung ergab sich ein Zahlenwert von $< \pm 0,05$ Gruppen / nm^2 .

Tabelle 3.3: Daten der Oberflächenkonzentration an Carboxyl- (c_{Carboxyl}) und Hydroxygruppen (c_{Hydroxy}) der verwendeten PET 420 Membranen vor und nach den Schritten der polymeranalogen Funktionalisierung (Angaben in Gruppen / nm^2).

Basismembran ^a		Carboxyliert ^a		Aminiert mit 100 mol % EtAm ^a		Aminiert mit 50 mol % EtAm ^a		Aminiert mit 100 mol % PrAm ^a		Mit Initiator 100 mol % α -Br ^a	
c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}	c_{Carboxyl}	c_{Hydroxy}
0,2	0,2	$1,4^b \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$0,6^b \pm 0,2$	0,9	$0,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	0,1	0,1

a = Mittelwerte und Standardabweichungen wurden anhand von drei, oder b = anhand von fünf unabhängigen Proben bestimmt. Bei Datenangaben ohne Standardabweichung ergab sich ein Zahlenwert von $< \pm 0,05$ Gruppen / nm^2 .

Die untersuchten Basismembranen zeigen mit Ausnahme von PET 1000 nach der Derivatisierung mit Bernsteinsäureanhydrid eine Verdoppelung der angelagerten Farbstoffmenge, was gleichbedeutend mit einer ausgewogenen Anzahl beider Funktionalitäten auf der zugänglichen Oberfläche ist. Im Falle von PET 1000 ist eine um das dreifache erhöhte Konzentration von Hydroxygruppen festgestellt worden.

Durch das Carboxylieren kam es im Vergleich zu den Basismembranen bei allen Membrantypen zu einer 6-7fach erhöhten Oberflächenkonzentration der Carboxylgruppen sowie einer 2-2,5fachen Konzentration der Hydroxygruppen, wobei ebenfalls nach diesem Schritt der Trend einer erhöhten Konzentration der Hydroxygruppen bei PET 1000 gleich war. Nach dem Aminieren mit 100 mol % EtAm betrug die Konzentration der

Hydroxygruppen bei allen Membranen ~ 1 Gruppe / nm^2 . Wie Tabelle 3.3 zeigt, konnte bei Verdünnung von EtAm mit PrAm im Schritt der Hydroxylierung auf PET 420 eine kontrollierte und reproduzierbare Absenkung der Konzentration der Hydroxygruppen erreicht werden. Bei ausschließlicher Verwendung von PrAm ergab sich ein Wert von 0,5 Gruppen / nm^2 . Nach der Immobilisierung des Initiators auf Membranen, welche zuvor mit 100 mol % EtAm umgesetzt wurden, konnten von beiden Funktionalitäten nur noch 0,1 Gruppen / nm^2 festgestellt werden.

3.2 Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation von NIPAAm

3.2.1 Funktionalisierungsgrade

Die in den folgenden Abschnitten aufgeführten Daten wurden durch gravimetrische Charakterisierung der Membranen vor und nach der Pfropfcopolymerisation bestimmt. Hierbei wurden die Proben nach der Immobilisierung des Initiators und einem Trocknungsvorgang zur Ermittlung der Rohmasse m_0 gewogen. (vgl. 5.2.4). Im Weiteren werden Membranen, welche durch oxidative Hydrolyse behandelt und mit 100 mol % EtAm aminiert wurden, als Proben mit *Standardfunktionalisierung* bezeichnet. Abweichende Bedingungen der polymeranalogen Funktionalisierung in den Schritten der Aminierung sowie der Immobilisierung des Initiators sind in Abschnitt 5.1.1 erläutert. Weiterhin wird das häufig verwendete System MeOH & Wasser (7:3) / PMDETA / CuBr als „System A“ und DMF / Me₆TREN / CuCl als „System B“ bezeichnet. Bei Abweichungen wird das System im Hinblick auf die Zusammensetzung genau benannt. Das exakte molare Verhältnis der verwendeten Komponenten für das entsprechende System zur Pfropfcopolymerisation mit der entsprechenden Monomerkonzentration ist durch Abschnitt 5.1.3.2 festgelegt. Alle Pfropfcopolymerisationen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.2.1.1 Probenpräparation in Methanol & Wasser

Die ersten Versuche für die vorliegende Arbeit wurden in Anlehnung an ein System zur Durchführung der oberflächeninitiierten Pfropfcopolymerisation nach Plunkett et al.^[8] durchgeführt. Die Daten in Abbildung 3.4 zeigen die Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades von der eingesetzten Monomerkonzentration auf PET 100 und 420 mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. Die Reaktionszeit betrug hierbei jeweils 40 Minuten.

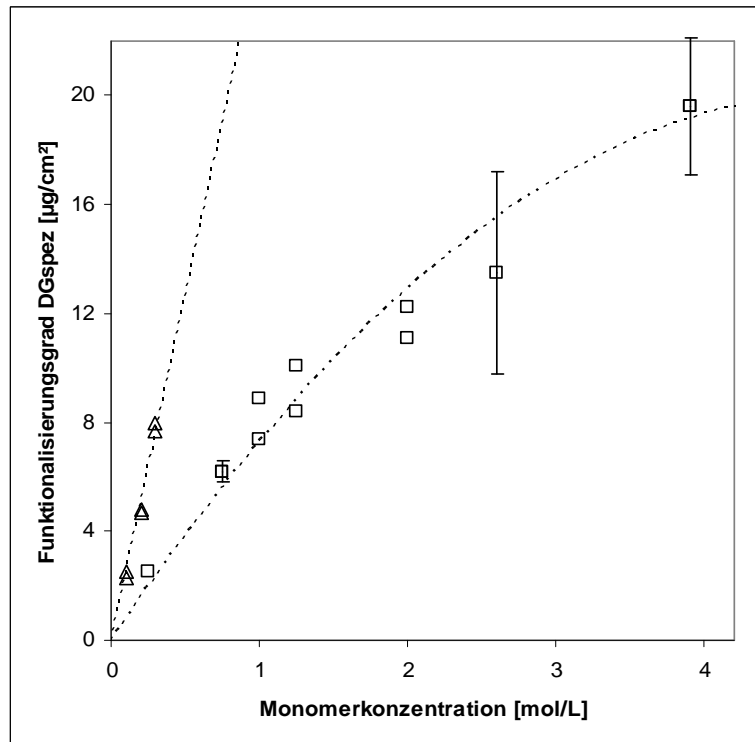


Abbildung 3.4: Darstellung des Funktionalisierungsgrades für gefropftes PNIPAAm auf PET als Funktion der Monomerkonzentration bei 40 Minuten Reaktionszeit in System A. Δ = PET 100; \square = PET 420.

Wie Abbildung 3.4 zeigt, ergab sich bei Nutzung einer nahezu gesättigten NIPAAm Lösung mit 3,9 mol/L in dem Lösemittelgemisch MeOH & Wasser (7:3) nach 40 Minuten Reaktionszeit ein Maximalwert des Funktionalisierungsgrades von $19,6 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Wurde die Monomerkonzentration verkleinert, so wurden entsprechend dem eingestellten Verhältnis kleinere Werte ermittelt. Vergleichend zu PET 420 nahm der Funktionalisierungsgrad im Falle von PET 100 unter gleichen Versuchsbedingungen 2-3fach erhöhte Werte an.

Abbildung 3.5 illustriert den erhaltenen Funktionalisierungsgrad nach der Pfropfcopolymerisation als Funktion der Reaktionszeit bei konstanter Monomerkonzentration auf PET 420 Membranen mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br sowie PET 400 Basismembranen, welche direkt ohne Vorbehandlung mit 100 mol % α -Br verestert wurden.

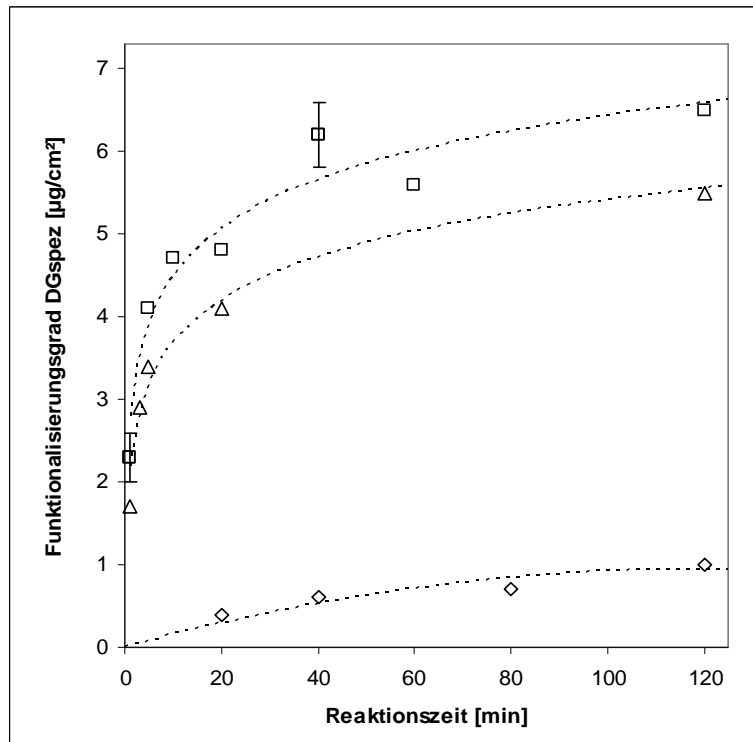
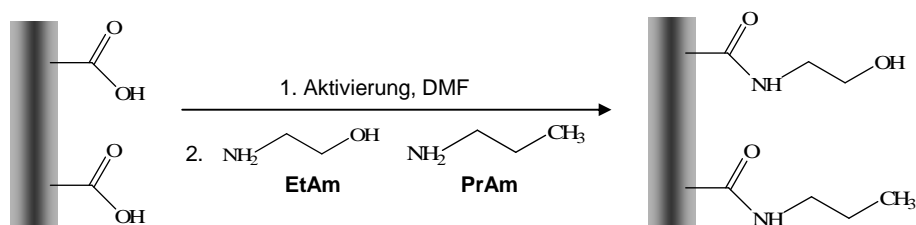


Abbildung 3.5: Darstellung der Zeitabhängigkeit des Funktionalisierungsgrades bei konstanter Monomerkonzentration in System A. □ = PET 420, Standardfunktionalisiert, NIPAAm 0,75 mol/L, nur CuBr; Δ = PET 400, Basismembran, NIPAAm 0,75 mol/L, nur CuBr; ◇ = PET 420, Standardfunktionalisiert, NIPAAm 3,9 mol/L, mit 17 mol % CuBr₂.

Abbildung 3.5 dokumentiert, dass es sowohl auf den Basismembranen als auch auf den Membranen mit Standardfunktionalisierung zu einem schnellen Ansteigen des Funktionalisierungsgrades bei Pfropfcopolymerisation bei Verwendung von CuBr als Katalysatorsystem kommt. Im Mittel besaßen die Membranen bereits nach 3 Minuten Reaktionszeit 50 % des in 120 Minuten erreichbaren Wertes. PET 420 Proben mit Standardfunktionalisierung zeigten bei einer Reaktionszeit von 20 Stunden mit 0,75 mol/L NIPAAm einen durchschnittlichen Funktionalisierungsgrad von $10,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die auf den PET 400 Basismembranen erhaltenen Werte waren im Vergleich zu den PET 420 Proben mit Standardfunktionalisierung um 20 % kleiner. Ein analoges Verhältnis wurde ebenfalls bei PET 100 Membranen gefunden. Wurde ein Katalysatorsystem verwendet, bei welchem 17 mol % des eingesetzten Kupfer(I) gegen Kupfer(II) ausgetauscht wurde, so stellte sich ein deutlich verlangsamtes, jedoch lineares Wachstum ein.

In weiteren Untersuchungen wurde zur Absenkung der Dichte des Initiators zunächst in der Stufe der Aminierung das EtAm schrittweise durch PrAm ersetzt, welches die polymeranaloge Funktionalisierung mit einer Methylgruppe terminiert und somit keine nachfolgende Reaktion erlaubt. Schema 3.2 illustriert diesen Schritt der Funktionalisierung.



Schema 3.2: 1. Aktivierung der durch oxidative Hydrolyse^[94, 95] eingeführten Carboxylgruppen auf PET mit 1-Hydroxytriazolhydrat und N,N'-Diisopropylcarbodiimid^[94-96]; 2. Aminierung mit EtAm und / oder PrAm zur Generierung von terminalen Hydroxygruppen / Methylgruppen (vgl. 5.1.1.2).

Die ermittelten Werte der Funktionalisierungsgrade bei konstanter Monomerkonzentration und 40 Minuten Reaktionszeit auf PET 420 sind in Abbildung 3.6 gegen den prozentualen Anteil vom eingesetzten EtAm aufgetragen.

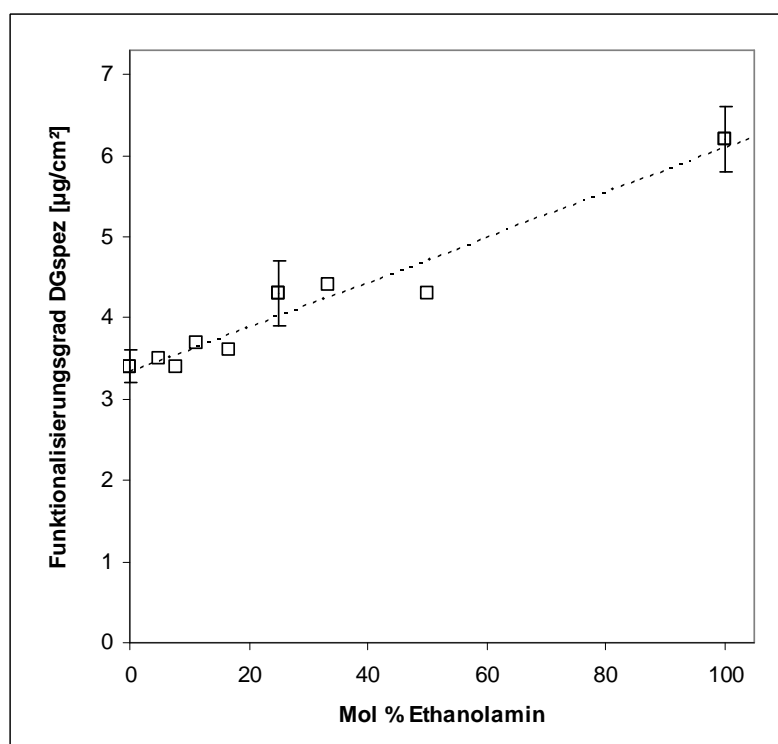
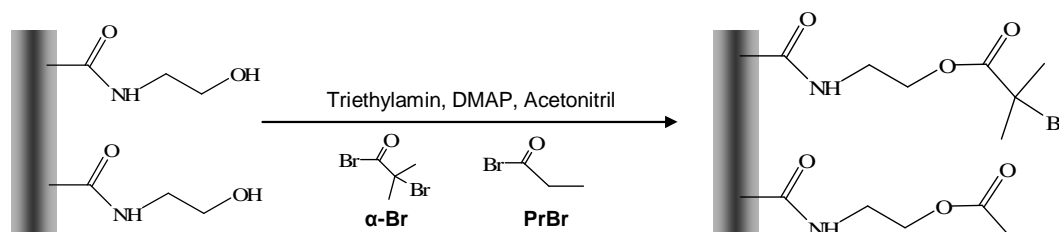


Abbildung 3.6: Funktionalisierungsgrad auf PET 420 bei konstanter Monomerkonzentration (0,75 mol/L NIPAAm) in System A als Funktion des bei der Aminierung eingesetzten Anteils an EtAm, 100 mol % α -Br bei der Veresterung.

Obwohl bei der Aminierung der zugesetzte Anteil vom EtAm stark reduziert wurde, bis ausschließlich nur noch PrAm in dem Reaktionsgemisch vorhanden war, besaßen die Membranen einen Funktionalisierungsgrad von $3,4 \pm 0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Bei der oben genannten Variation der Funktionalisierung in der Stufe der Aminierung wurde die anschließende Veresterung ausschließlich mit α -Br durchgeführt.

Als alternative Variation zur Absenkung der Dichte des Initiators wurden Proben mit Standardfunktionalisierung mit einer Mischung von zwei verschiedenen Säurebromiden verestert. Hierbei wurde α -Br („ATRP aktives“ Säurebromid) schrittweise durch PrBr („ATRP inaktives“ Säurebromid) ersetzt. PrBr führt in der Stufe der Veresterung, ebenso wie PrAm bei der Aminierung, eine terminale Methylgruppe ein. Dies wird anhand von Schema 3.3 verdeutlicht.



Schema 3.3: 1. Veresterung der auf PET eingeführten Hydroxygruppen mit PrBr und / oder α -Br zur kontrollierten Absenkung der Initiatordichte (vgl. 5.1.1.3).

Die folgende Abbildung 3.7 zeigt den Funktionalisierungsgrad auf PET 420 mit Standardfunktionalisierung als Funktion des prozentualen Anteils des eingesetzten α -Br im Schritt der Veresterung bei konstanter Reaktionszeit von 40 Minuten.

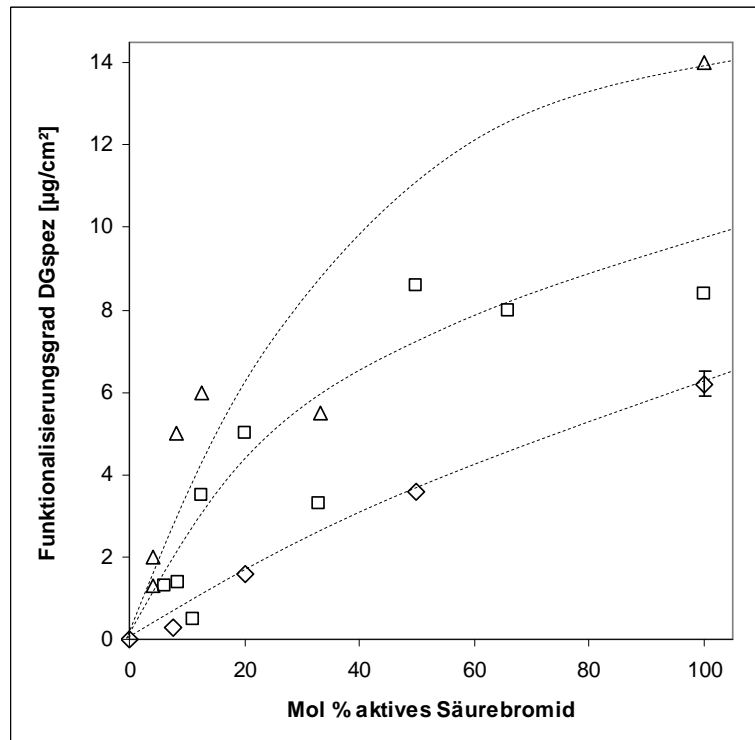


Abbildung 3.7: Funktionalisierungsgrad auf PET 420 bei konstanter NIPAAm Konzentration und 40 Minuten Reaktionszeit in System A als Funktion des bei der Veresterung eingesetzten Anteils an α -Br. Monomerkonzentration $\Delta = 2,5 \text{ mol/L}$; $\square = 1,25 \text{ mol/L}$; $\diamond = 0,75 \text{ mol/L}$.

Abbildung 3.7 zeigt ein im Vergleich zu Abbildung 3.6 anderes Verhalten des Kurvenverlaufs. Eine starke Verdünnung vom α -Br hatte einen deutlichen Abfall des Funktionalisierungsgrades zur Folge. Wurden 100 mol % PrBr verwendet, oder der Schritt der Veresterung gänzlich ausgelassen, konnte nach der Pfropfcopolymerisation kein Massenzuwachs der Proben festgestellt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden zur Analyse vom Einfluss der Variation der Porengröße Versuche auf PET 1000, 3000 und 5000 unter analogen Bedingungen, wie für die in Abbildung 3.5 für PET 420 und 400 aufgeführten Daten, durchgeführt. Hierbei wurde zudem auf PET 1000 die Zeitabhängigkeit des Funktionalisierungsgrades bei Pfropfcopolymerisation von carboxylierten Membranen mit 100 mol % α -Br sowie mit Standardfunktionalisierung und abgesenkter Dichte des Initiators via Zusatz von PrBr untersucht. Die Abbildungen 3.8 und 3.9 fassen die ermittelten Daten zusammen.

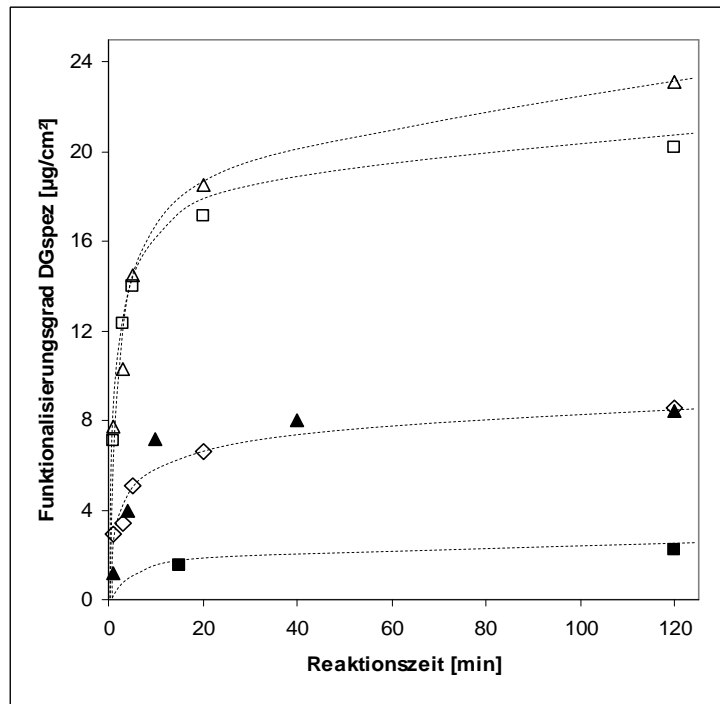


Abbildung 3.8: Funktionalisierungsgrad bei konstanter NIPAAm Konzentration als Funktion der Reaktionszeit in System A auf PET 1000. Δ = Standardfunktionalisiert, 2,6 mol/L; \square = Basismembran, 2,6 mol/L; \diamond = Carboxyliert, 2,6 mol/L; \blacktriangle = Standardfunktionalisiert, 4 mol % α -Br, 3,9 mol/L (ohne „Eye guide“); \blacksquare = Standardfunktionalisiert, 2 mol % α -Br, 3,9 mol/L.

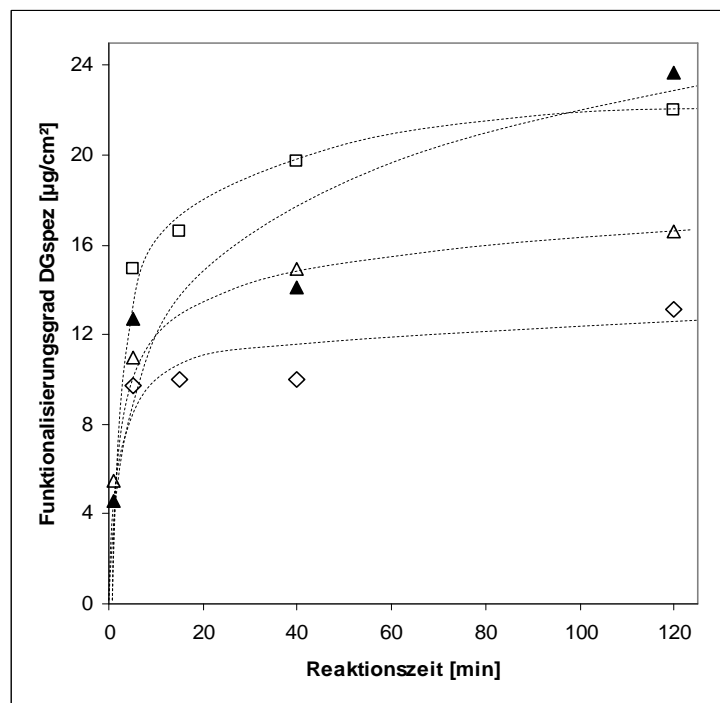


Abbildung 3.9: Funktionalisierungsgrad bei konstanter NIPAAm Konzentration in System A als Funktion der Reaktionszeit. \square = PET 3000, Basismembran, 2,6 mol/L; \diamond = PET 5000, Basismembran, 2,6 mol/L; Δ = PET 5000, Basismembran, 3,9 mol/L; \blacktriangle = PET 5000, Standardfunktionalisiert, 3,9 mol/L.

Die Abbildungen 3.8 und 3.9 zeigen im Bezug auf die eingesetzte Monomerkonzentration von 2,6 mol/L im Falle von PET 1000 und 3000 Basismembranen sowie Membranen mit Standardfunktionalisierung bei einer Reaktionszeit von 40 Minuten einen Funktionalisierungsgrad von $\sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Im Vergleich dazu wurden bei Pfropfcopolymerisation auf PET 420 Membranen, wie die Abbildungen 3.4 und 3.7 zeigten, kleinere Funktionalisierungsgrade von $\sim 14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht. Die carboxylierten PET 1000 Membranen besaßen nach 40 Minuten Reaktionszeit nur $\sim 30 \%$ des für Membranen mit Standardfunktionalisierung erhaltenen Wertes. Analoge Ergebnisse beim Vergleich zwischen den Membranen der genannten Synthesestufen wurden bei PET 420 und PET 400, sowohl gepfropft mit 0,75 mol/L ($2,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2 : 6,2 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) als auch 2,6 mol/L ($4,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2 : \sim 14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) NIPAAm erhalten.

Bei den PET 5000 Membranen ergaben sich unabhängig von der Synthesestufe nur 60 % des Funktionalisierungsgrades, verglichen mit Ergebnissen auf PET 1000 und 3000 Membranen unter gleichen Reaktionsbedingungen. Langzeitproben mit bis zu 72 Stunden Reaktionszeit ergaben bei allen Versuchen auf PET 3000 und 5000 keine weitere Erhöhung des Wertes oberhalb von 120 Minuten Reaktionszeit.

3.2.1.2 Screening zur Ermittlung optimaler Syntheseparameter

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden verschiedene Parameter der Pfropfcopolymerisation systematisch variiert, um eine bessere Kontrolle beim Wachstum der Polymerketten in einem wässrigen Medium zu erreichen. Abbildung 3.10 zeigt die Ergebnisse des „Screenings“ auf PET 420 mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. Die Monomerkonzentration wurde bei diesen Experimenten mit 0,75 mol/L NIPAAm konstant gehalten, die Reaktionszeit betrug jeweils 40 Minuten.

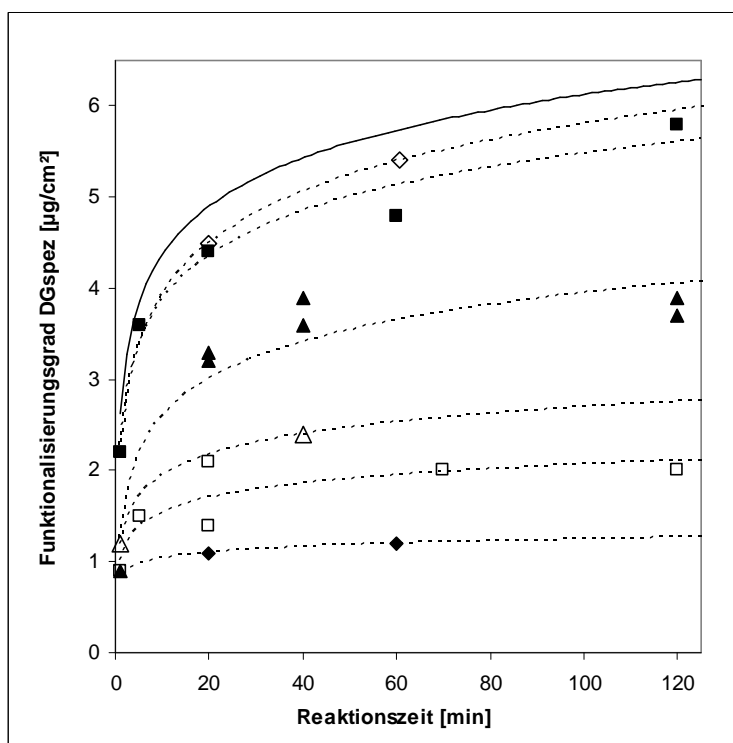


Abbildung 3.10: Darstellung vom Funktionalisierungsgrad bei konstanter Monomerkonzentration von 0,75 mol/L NIPAAm als Funktion der Reaktionszeit auf PET 420. \diamond = DMF & Wasser (7:3) / PMDETA / CuBr; \blacksquare = MeOH & Wasser / PMDETA / CuCl; \blacktriangle^a , Δ^b = MeOH & Wasser / Me₆TREN / CuBr mit a = [1:1], b = [3:1]; \square = MeOH & Wasser (7:3) / Me₆TREN / CuCl; \blacklozenge = DMF / PMDETA / CuBr; [Me₆TREN : CuBr]; — = Ausgleichskurve System A auf PET 420 (vgl. Abbildung 3.5) als Referenzniveau.

Die Kurvenverläufe in Abbildung 3.10 zeigen, dass im Hinblick auf die eingesetzte Monomerkonzentration in System A die höchsten Funktionalisierungsgrade erhalten wurden. Der formale Verlauf der Kurven ist jedoch unabhängig von der alleinigen Variation vom Katalysatorsystem oder des Lösemittels. Ebenso kam es bei Abwesenheit von Wasser in reinem DMF mit PMDETA / CuBr zu einem Verlust der Kontrolle begleitet von einem schnellen Sprung zu Beginn der Pfropfcopolymerisation. Die hierbei resultierenden kleinen Funktionalisierungsgrade von $\sim 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ zeigen im Vergleich zu den anderen Verläufen deutlich, dass das Wasser in den anderen Reaktionssystemen eine Beschleunigung der Pfropfcopolymerisation zur Folge hat^[3].

3.2.1.3 Probenpräparation in DMF

Die Randbedingungen zur Durchführung der Pfropfcopolymerisation wurden im Folgenden weitergehend optimiert, um ein kontrolliertes und zugleich zügiges Wachstum der Polymerketten über einen längeren Zeitraum zu erreichen. Hierzu wurde die Pfropfcopolymerisation von NIPAAm mit einem Katalysatorsystem aus Me_6TREN / CuCl in DMF (System B), vorgeschlagen von Masci et al.^[32], durchgeführt. Abbildung 3.11 fasst die ermittelten Werte der Funktionalisierungsgrade in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei variierter Porengröße und Monomerkonzentration auf Membranen mit Standardfunktionalisierung und Nutzung von 100 mol % $\alpha\text{-Br}$ bei der Veresterung zusammen.

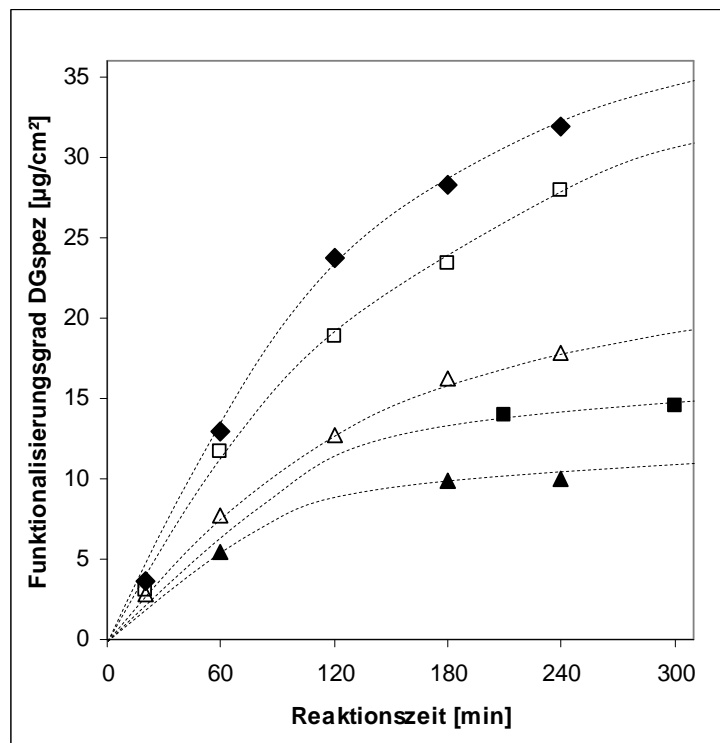


Abbildung 3.11: Darstellung vom Funktionalisierungsgrad bei konstanter NIPAAm Konzentration in System B als Funktion der Reaktionszeit. ◆ = PET 1000, 5,25 mol/L; □ = PET 1000, 4,25 mol/L; △ = PET 420 und 400, 4,25 mol/L; ■ = PET 1000, 2 mol/L; ▲ = PET 420, 2 mol/L.

Unter den oben genannten Reaktionsbedingungen konnte die Pfropfcopolymerisation auf den PET 1000 Membranen bei hoher Monomerkonzentration über einen Zeitraum von bis zu 4 Stunden mit guter Kontrolle geführt werden. Beim Verlauf auf PET 420 kam es vergleichend zu PET 1000 zu einem abweichenden Verhalten, es war jedoch ein stetiges Anwachsen vom Funktionalisierungsgrad zu beobachten. Die Standardabweichung dieser Werte bei PET 400, 420 und 1000 betrug durchschnittlich $\pm 0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Wurde die Pfropfcopolymerisation mit kleinerer Konzentration durchgeführt, so zeigte der Kurvenverlauf bei beiden Porengrößen

bereits nach 120 Minuten Reaktionszeit ein stark verlangsamtes Wachstum an. Zudem ist von Beginn an das Anwachsen des Funktionalisierungsgrades kleiner. Langzeitversuche mit bis zu 21 Stunden Reaktionszeit ergaben einen im Vergleich zum Funktionalisierungsgrad nach 4 Stunden auf PET 420 durchschnittlich 6 % vergrößerten Wert, im Falle von PET 1000 konnte ein durchschnittlicher Zuwachs von 25 % festgestellt werden.

Analog zu den in Abschnitt 3.2.1.1 gezeigten Daten wurden auch Pfcopolymerisationen in DMF auf Membranen mit Standardfunktionalisierung durchgeführt, welche mit verdünntem α -Br verestert wurden. Die folgende Abbildung 3.12 fasst die hierbei erhaltenen Daten zusammen.

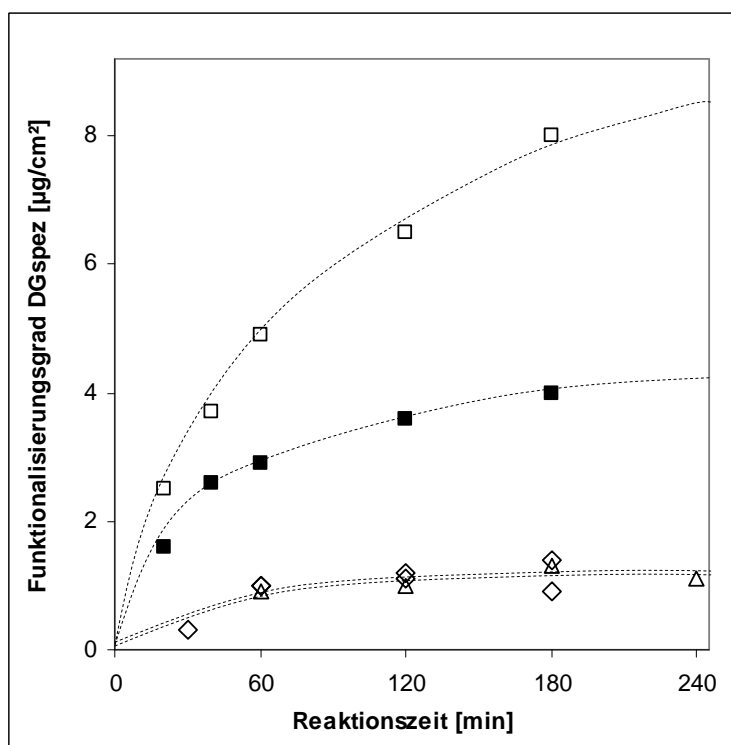


Abbildung 3.12: Darstellung vom Funktionalisierungsgrad bei konstanter Monomerkonzentration von 4,25 mol/L NIPAAm in System B als Funktion der Reaktionszeit bei variiert Verdünnung von α -Br bei der Veresterung auf PET 400 mit Standardfunktionalisierung. \square = 33 %; \blacksquare = 8,3 %; \diamond = 4 %, \triangle = 1,4 %.

Bei zunehmend abgesenkter Dichte des Initiators kommt es hier, wie auch in System A, zu deutlich kleineren Funktionalisierungsgraden. Wie Abbildung 3.12 zeigt, wurden hier jedoch im Gegensatz dazu für Proben mit 1,4 und 4 % α -Br gleiche Werte festgestellt. Beim Vergleich mit Abbildung 3.8 für PET 1000 Membranen, gepfropft aus System A, ergaben sich bei Membranen mit 2 und 4 % α -Br Unterschiede von Faktor 4.

Neben Porengröße, Monomerkonzentration und eingestellter Dichte des Initiators wurde bei den Versuchen mit NIPAAm im DMF System als vierter Reaktionsparameter letztlich das Kupferhalogenid variiert.

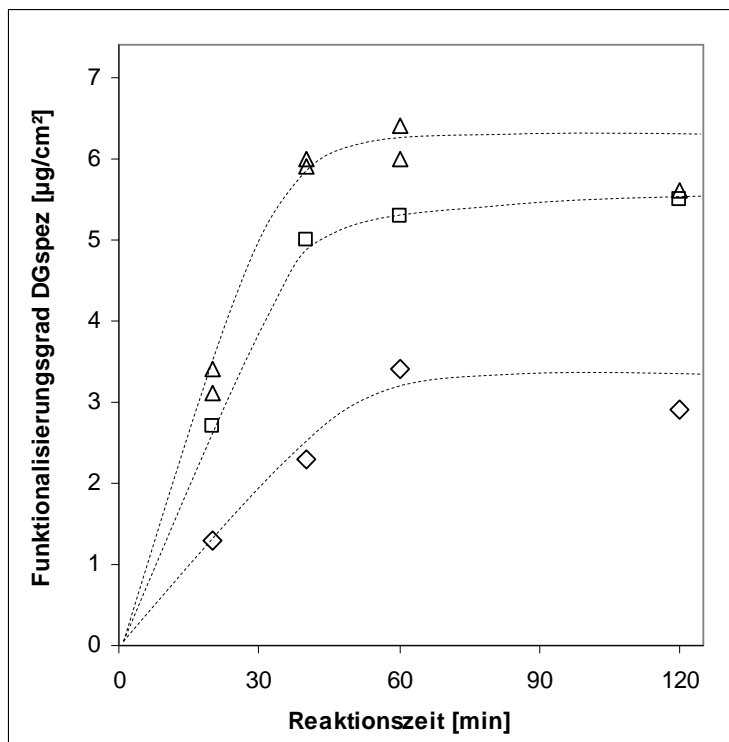


Abbildung 3.13: Funktionalisierungsgrad bei konstanter Monomerkonzentration von 4,25 mol/L NIPAAm im Reaktionssystem DMF / Me₆TREN / CuBr als Funktion der Reaktionszeit bei variierter Verdünnung von α -Br bei der Veresterung auf PET 400 mit Standardfunktionalisierung. Δ = 100 %, \square = 33 %; \diamond = 8,3 %.

Bis zu einer Reaktionszeit von 60 Minuten wurden mit CuBr und CuCl vergleichbare Anstiege der Kurven, wie Abbildung 3.13 dokumentiert, erhalten.

3.2.2 Effektive hydrodynamische Schichtdicken bei variierter Temperatur

Die im Folgenden aufgeführten Daten für die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der mit PNIPAAm funktionalisierten Membranen wurden anhand der Permeabilität bei 23°C und 45°C, gemessen mit Reinstwasser, durch Anwendung der Gleichungen 1.7 und 1.10 berechnet. Hierbei wurde, wie auch bei der gravimetrisch bestimmten trockenen Schichtdicke, von einer gleichmäßigen Bedeckung der gesamten Probenoberfläche mit Pfpfocopolymer ausgegangen. Die Angabe der Absolutwerte vom „Schalteffekt“ der Proben erfolgt nach einem, im Abschnitt 4.1.1 / Unterpunkt *Flüssigkeitspermeabilität vs. Gravimetrie*, erklärten Zusammenhang.

Die Membranen des Typs PET 100, 400, 420 und 1000 wurden in analoger Weise zu vorangegangenen Arbeiten^[12, 13, 86] in der herkömmlichen Apparatur, in dieser Arbeit bezeichnet mit „Setup A“, gemessen. Da hierin jedoch mit sinkendem Membranwiderstand bei Ansteigen der Porengröße Reibungsverluste innerhalb der experimentellen Anordnung einen signifikanten Einfluss hatten^[86, 97], konnte die Messung von PET 3000 und PET 5000 nur in einem mit „Setup B“ bezeichneten, optimierten Aufbau erfolgen (vgl. 5.2.2.1). Bei „Leermessungen“ ohne Membran zeigt sich, dass mit Setup A bei Verwendung der Zellentypen 8003 (1,77 cm² aktive Messfläche) und 8010 (4,52 cm² aktive Messfläche) ein maximaler Fluss von 37,5 und 16 mL/min*cm² bei einem durchschnittlichen hydrostatischen Druck von 28 mbar während der Messung möglich war. Unter diesen Messbedingungen lieferten die beide oben genannten Zellentypen (auch Zellentyp 8050) pro Minute ~70 mL Messflüssigkeit. Die Leermessungen in Setup B ergaben einen um das ~16fache vergrößerten Fluss von 610 und 238 mL/min*cm², respektive. Eine detaillierte Analyse der Anordnungen ist in Abschnitt 4.3 aufgeführt.

3.2.2.1 Proben aus Methanol & Wasser

Alle in Abbildung 3.14 gezeigten, funktionalisierten Membranen zeigten oberhalb der LCST von 32°C einen deutlich größeren Porendurchmesser als unterhalb dieses Temperaturwertes. Die erste wichtige Beobachtung hierbei ist eine sehr gute lineare Korrelation zwischen dem Funktionalisierungsgrad, ausgedrückt durch die trockene Schichtdicke, und der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke bei 23°C (gequollen) sowie 45°C (nass kollabiert).

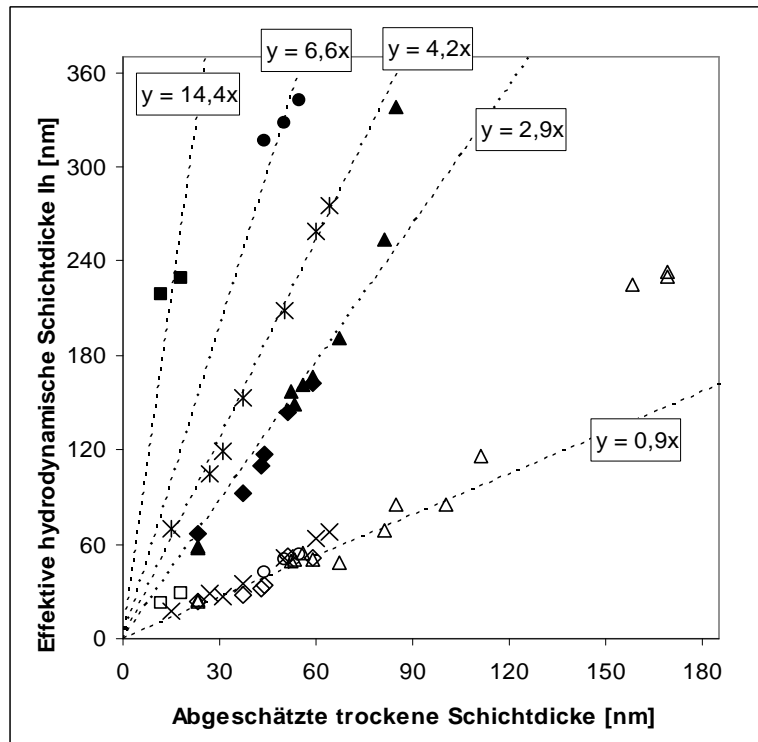


Abbildung 3.14: Darstellung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke für gepfropftes PNIPAAm auf PET, Messung mit Reinstwasser in Setup A, bei variierter Temperatur 23°C / 45°C als Funktion der trockenen Schichtdicke. * / × = PET 400 Basismembranen, 100 mol % α-Br; PET 420 mit Standardfunktionalisierung; ♦ / ◇ und ▲ / △ = 100 mol % α-Br; ● / ○ = 8,3...33 mol % α-Br; ■ / □ = 4 mol % α-Br.

Die Pfropfcopolymerisation der Proben in Abbildung 3.14 mit den Symbolen ♦ / ◇ erfolgte bei variierter Reaktionszeit und konstanter Monomerkonzentration (vgl. Abbildung 3.5), hingegen wurde für Proben mit den Symbolen ▲ / △ die Konzentration bei konstanter Reaktionszeit variiert. Die Proben beider Serien besitzen unabhängig von den Synthesekonditionen den gleichen Schalteffekt.

Membranen mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α-Br besaßen aufgrund der dichtesten Struktur des Pfropfcopolymers den kleinsten beobachteten Schalteffekt von ~3,2 bei Wechsel der Messtemperatur; der Schalteffekt berechnet sich im Weiteren stets als der Quotient der Steigungen 23°C / 45°C. Dieses Verhalten konnte bis zu einer trockenen Schichtdicke von ~110 nm festgestellt werden. Oberhalb dieses Wertes zeigten die Membranen bei 45°C eine zunehmende Abweichung vom linearen Anstieg; im gequollenen Zustand bei 23°C konnte kein Fluss mehr festgestellt werden. Durch Verwendung von Basismembranen stieg bei PET 400 der Schalteffekt auf einen Wert von ~4,7 an. Die in Tabelle 3.3 aufgeführten Daten der auf den jeweiligen Membranen zur Verfügung stehenden

Oberflächenkonzentration an Hydroxygruppen, notwendig für die Immobilisierung des Initiators, ist für die vorfunktionalisierten Membranen, vergleichend zu den Basismembranen, größer. Das geringere Angebot an Initiator auf der Oberfläche führt im Falle der Basismembranen zu einer weniger dichten Polymerstruktur und somit zu größeren Schalteffekten. Ein ebenso vergrößerter Schalteffekt wurde bei PET 420 Membranen erhalten, welche mit verdünntem EtAm aminierte, oder ausschließlich mit PrAm umgesetzt wurden; bei diesen Membranen betrug der Schalteffekt $\sim 4,4$. Dieser Trend setzt sich fort, wenn Membranen mit Standardfunktionalisierung und zunehmend verdünntem α -Br verestert wurden. Bei Einsatz von 4 % α -Br zeigen sich bei variiertem Messtemperatur Schalteffekte von ~ 16 .

Die Membranen aus der in Abbildung 3.5 aufgeführten Probenserie, synthetisiert mit PMDETA / CuBr (83 mol %) / CuBr₂ (17 mol %), wiesen bei Pfropfcopolymerisation bis zu 120 Minuten mit 3,9 mol/L NIPAAm keine messbaren Schalteffekte auf. Die Funktionalisierungsgrade bewegten sich zwischen 0,4 und 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Weiterhin wurden zwei Probenpaare, synthetisiert unter variierten Reaktionsbedingungen im Rahmen von Abschnitt 3.2.1.2, ebenfalls via Messung der Permeabilität untersucht. Beim ersten gemessenen Paar wurde Me₆TREN / CuBr als Katalysator verwendet, beim anderen Paar kam eine Kombination von PMDETA / CuCl zum Einsatz. Die vier Proben wiesen einen gemeinsamen Anstieg von $\sim 2,8$ auf. Die Funktionalisierungsgrade betrugen hierbei 2,0-4,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, dies entsprach, gemessen bei 23°C, effektiven hydrodynamischen Schichtdicken von 56-104 nm.

Bei analogen Synthesevariationen, verglichen mit den in Abbildung 3.14 eingeführten PET 400 und 420 Membranen, zeigten sich in den größeren Poren von PET 1000 Membranen deutlich verkleinerte Schalteffekte. Dieser Effekt war umso ausgeprägter, je geringer die Oberflächenkonzentration des Initiators eingestellt wurde. Es ist zu beachten, dass stets die Quotienten der Anstiege, ermittelt bei beiden Messtemperaturen, bewertet werden müssen. Abbildung 3.15 illustriert zudem Messwerte von carboxylierten Membranen, welche mit 100 mol % α -Br verestert wurden. Diese Proben zeigten einen beachtlich großen Schalteffekt von $\sim 7,6$. Zudem zeigten die Messpunkte bei PET 1000 ($R^2 = 0,921$) eine im Vergleich zu PET 400 und 420 ($R^2 = 0,971$) weniger ausgeprägte Korrelation mit den jeweiligen Ausgleichsgeraden.

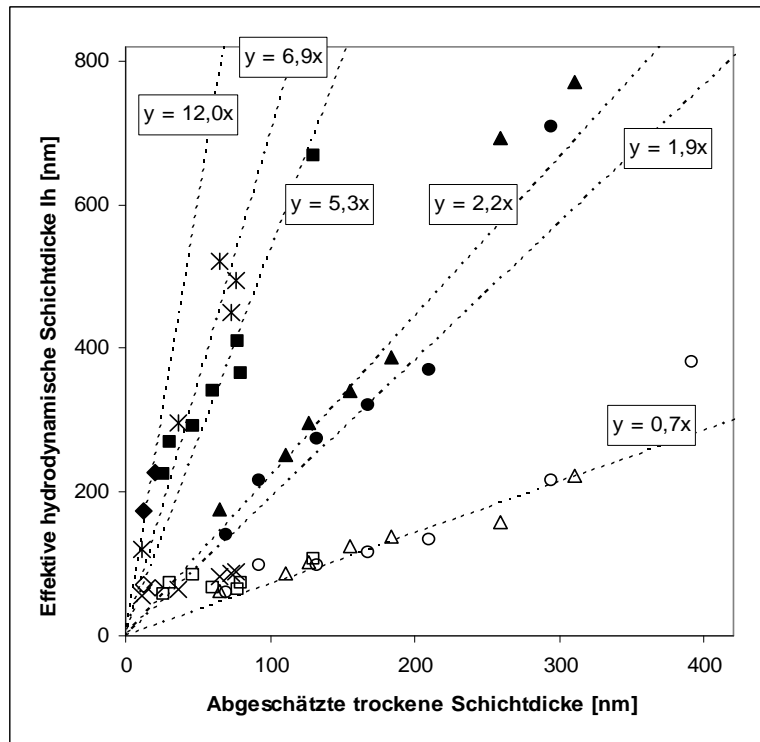


Abbildung 3.15: Darstellung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke für gefropftes PNIPAAm auf PET, Messung mit Reinstwasser in Setup A, bei variierter Temperatur (23°C / 45°C) als Funktion der trockenen Schichtdicke auf PET 1000. ▲ / △ = Basismembranen 100 mol % α -Br; ■ / □ = Carboxyliert 100 mol % α -Br; mit Standardfunktionalisierung; ● / ○ = 100 mol % α -Br; * / × = 4 mol % α -Br; ♦ / ◇ = 2 mol % α -Br.

Ebenfalls an dieser Stelle, wie auch bei PET 420, zeigte sich bei PET 1000 mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br ab einem bestimmten Wert der trockenen Schichtdicke ein von den Ausgleichsgeraden abweichendes Verhalten. Aufgrund der größeren Poren trat dieser Effekt bei PET 1000 erst ab Werten von ~300 nm auf.

Bei Messung von PET 3000 und 5000 Basismembranen sowie jener mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br, waren keine Unterschiede im Hinblick auf die Schalteffekte feststellbar. Wie Abbildung 3.16 illustriert, weisen die Proben im gequollenen Zustand einen vergleichbaren Anstieg auf, wie es auch für PET 1000 gefunden wurde. Entgegen des Trends der oben aufgeführten Daten bei variierter Porengröße, ausgehend von PET 400 bis hin zu PET 5000, zeigte PET 100 mit PNIPAAm als Pfropfcopolymer ein abweichendes Verhalten. Diese Messdaten sind in Abbildung 3.17 dokumentiert.

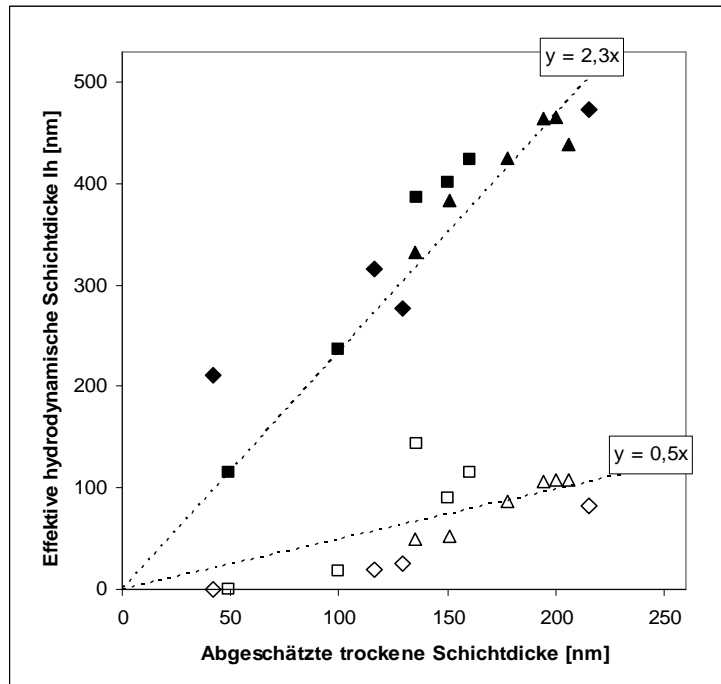


Abbildung 3.16: Effektive hydrodynamische Schichtdicke für gepropftes PNIPAAm auf PET, Messung mit Reinstwasser in Setup B, bei variierter Temperatur (23°C / 45°C) als Funktion der trockenen Schichtdicke. Alle Proben mit 100 mol % α -Br. $\blacktriangle / \triangle$ = PET 3000 Basismembranen; \blacksquare / \square = PET 5000 Basismembranen; \blacklozenge / \lozenge = PET 5000 mit Standardfunktionalisierung, Bestimmtheitsmaß für alle Messpunkte: $R^2 = 0,751$ (vgl. hierzu Text oberhalb von Abbildung 3.15).

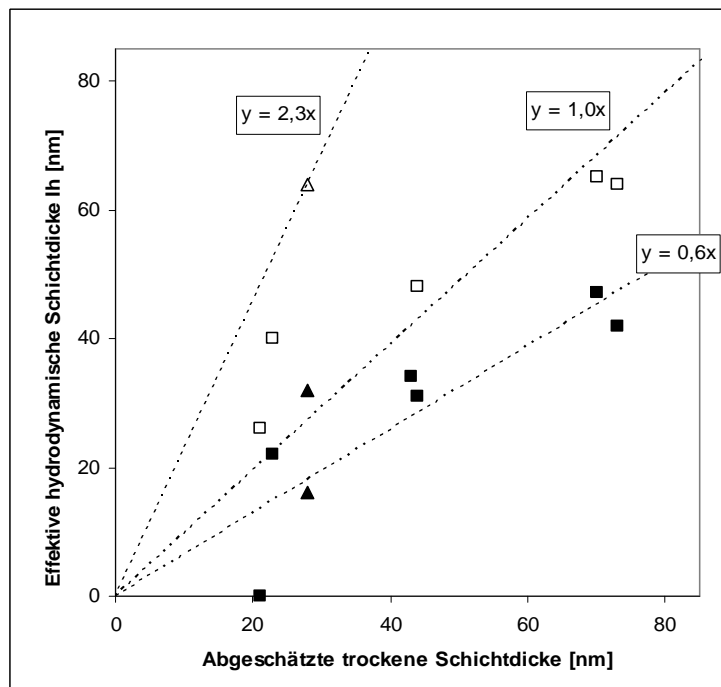
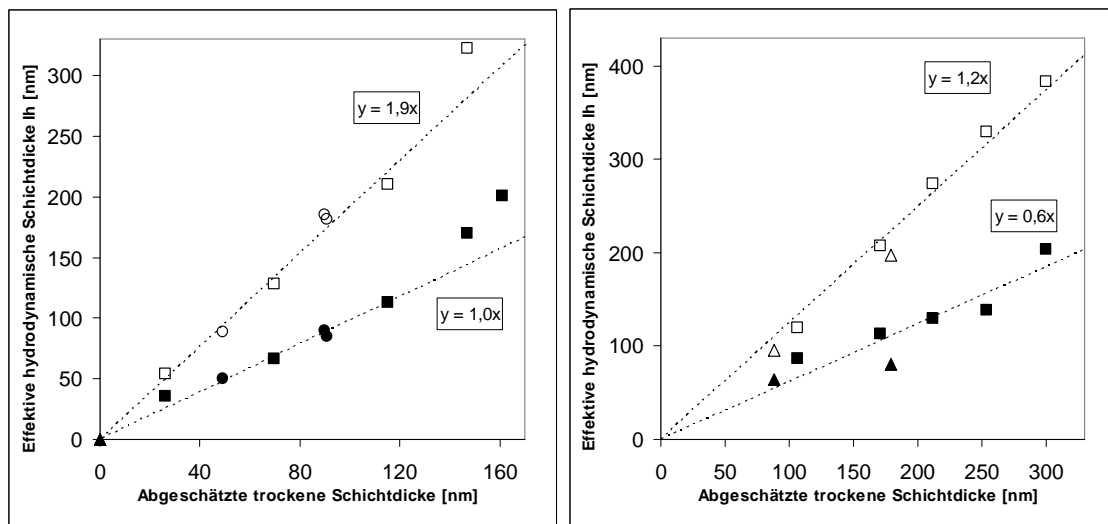


Abbildung 3.17: Effektive hydrodynamische Schichtdicke für gepropftes PNIPAAm auf PET, Messung mit Reinstwasser in Setup A, bei variierter Temperatur (23°C / 45°C) als Funktion der trockenen Schichtdicke in PET 100. Alle Proben mit 100 mol % α -Br. $\blacktriangle / \triangle$ = Basismembranen; \blacksquare / \square = mit Standardfunktionalisierung.

Die in PET 100 festgestellten Schalteffekte waren im Vergleich zu den anderen Porengrößen erheblich kleiner. Sogar bei einer trockenen Schichtdicke von ~ 70 nm konnte bei beiden Messtemperaturen ein signifikanter Fluss festgestellt werden. Es wurden analog zu den PET 400, 420 und 1000 Membranen auch standardfunktionalisierte PET 100 Membranen mit verdünntem α -Br verestert und anschließend mit NIPAAm aus System A gepfropft (1 mol/L). Es sollte somit geprüft werden, ob über diese Methode ebenfalls größere Schalteffekte bei PET 100 erzielt werden können. Bei diesen Proben wurde jedoch unabhängig von der Messtemperatur eine effektive hydrodynamische Schichtdicke von ~ 20 nm gemessen. Die trockenen Schichtdicken dieser Proben betrugen je nach Reaktionszeit (bis zu 40 Minuten) zwischen 2 und 6 nm.

3.2.2.2 Proben aus DMF

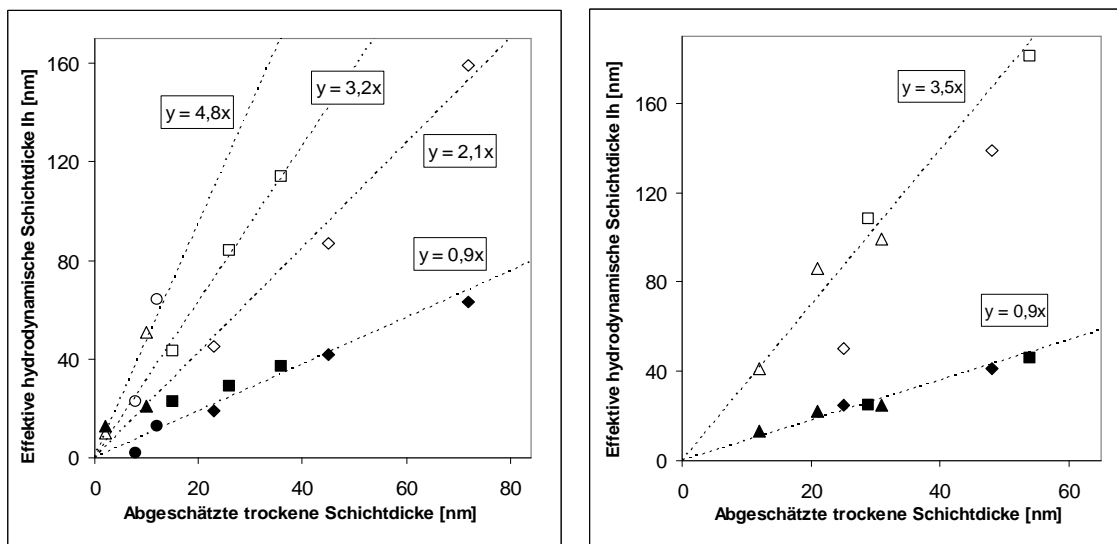
Die Synthese des Pfropfcopolymers aus System B führte im Vergleich zu schaltfähigen Membranen aus System A zu erheblich dichteren Polymerstrukturen. Im direkten Vergleich zu den in den Abbildungen 3.14 und 3.15 eingeführten Daten zeigte sich zudem, dass die gemessenen Schalteffekte in PET 400, 420 und PET 1000 mit ~ 2 annähernd gleich sind. Die folgenden Abbildungen 3.18a&b fassen die ermittelten Daten zusammen.



Abbildungen 3.18a&b: Effektive hydrodynamische Schichtdicke des PNIPAAm Pfropfcopolymers als Funktion der trockenen Schichtdicke, synthetisiert im DMF / Me₆TREN / CuCl System bei variiert Reaktionszeit mit 2 und 4,25mol/L NIPAAm. Messung mit Reinstwasser in Setup A bei variiert Temperatur (23°C / 45°C). Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. a (links): PET 400 und 420, $\circ / \bullet = 2$ mol/L, $\blacksquare / \square = 4,25$ mol/L; b (rechts): PET 1000, $\blacktriangle / \triangle = 2$ mol/L, $\blacksquare / \square = 4,25$ mol/L.

Wie auch bei Proben aus System A hatte die eingesetzte Monomerkonzentration bei der Synthese aus System B keinen Einfluss auf den resultierenden Schalteffekt. Es kam auch an dieser Stelle, wie bereits in Abbildung 3.14 für die PET 420 Membranen aus System A gefunden, zu einem von den Ausgleichsgeraden abweichenden Verhalten. Allerdings trat dieser Effekt hier bei derselben Porengröße, wie Abbildung 3.18a zeigt, erst bei ~150 nm trockener Schichtdicke ein. Dieses Verhalten blieb im Falle von PET 1000 (Abbildung 3.18b) bis zur maximal erreichbaren trockenen Schichtdicke von ~300 nm vollständig aus.

Zwecks Vervollständigung der Analyse wurden auch die in den Abbildungen 3.12 und 3.13 bereits vorgestellten PET 400 Membranen, verestert mit variierten Anteilen an α -Br und variiertem Kupferhalogenid (CuCl vs. CuBr) in der Pfropfcopolymerisation im Hinblick auf ihre Permeabilität charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind durch die Abbildungen 3.19a&b gegeben.



Abbildungen 3.19a&b: Darstellung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke, Messung mit Reinstwasser in Setup A, bei variierter Temperatur (23°C / 45°C), gepfropft aus 4,25 mol/L NIPAAm als Funktion der trockenen Schichtdicke auf PET 400. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung. **a** (links, mit CuCl): $\diamond / \blacklozenge = 33$ mol % α -Br, $\square / \blacksquare = 8,3$ mol % α -Br, $\circ / \bullet = 4$ mol % α -Br, $\triangle / \blacktriangle = 1,4$ mol % α -Br; **b** (rechts, mit CuBr): $\square / \blacksquare = 100$ mol % α -Br, $\diamond / \blacklozenge = 33$ mol % α -Br, $\triangle / \blacktriangle = 8,3$ mol % α -Br.

Die Pfropfcopolymerisation aus System B reagiert insgesamt deutlich weniger sensibel auf das Defizit an verfügbarem Initiator, als System A (vgl. Abbildung 3.14). Hierbei kam es unter sonst analogen Umständen direkt zu einer Verdoppelung des Anstiegs. Der in System B zu findende Anstieg für 33 mol % α -Br in Abbildung 3.19a besitzt mit ~2,3 noch annähernd denselben Wert, welcher im Falle der 100 mol % α -Br Proben erhalten wurde (vgl.

Abbildung 3.18a). Dieser Effekt verstärkt sich nochmals, wenn wie in Abbildung 3.19b gezeigt, im DMF System CuBr anstatt CuCl zum Einsatz kommt. Die Proben besitzen hier im Dichtebereich von 100 mol % bis 8,3 mol % α -Br den gleichen Schalteffekt. Für den Anstieg wurde hierbei ein Wert von $\sim 3,9$ festgestellt.

3.2.3 Einfluss der Salzkonzentration auf die effektive hydrodynamische Schichtdicke

In damaligen Arbeiten wurde der Einfluss des Salzgehaltes (1, 10 und 100 mmol/L NaCl) der Messflüssigkeit auf das Quellverhalten des Pfropfcopolymers, bestehend aus PNIPAAm, untersucht^[12, 13, 86]. Die Synthese dieser Schichten erfolgte via UV Licht in Kombination mit dem Photoinitiator Benzophenon. Zu diesem Zweck wurden auch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Membranen mit PNIPAAm Pfropfcopolymer vergleichend mit Reinstwasser sowie pH2 Puffer bei 23°C gemessen. Dieser beinhaltet 50 mmol/L Zitronensäure und 150 mmol/L Natriumchlorid (vgl. 5.2.2.3). Die folgende Tabelle 3.4 fasst die Daten der analysierten Membranen zusammen.

Tabelle 3.4: Effektive hydrodynamische Schichtdicken der gemessenen PET 400 und PET 1000 Membranen mit variierter Pfropfdichte, gemessen mit und ohne Salzeinfluss.

Membran	Effektive hydrodynamische Schichtdicke [nm]		Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	Trockene Schichtdicke [nm]	Mol % α -Br bei der Veresterung
	Reinstwasser	pH2 Puffer			
PET 400	159	162	8,0	73	33
PET 400	84	83	2,9	26	8,3
PET 400	114	121	4,0	36	8,3
PET 1000	274	281	23,4	213	100

Die Daten in Tabelle 3.4 zeigen, dass das im pH2 Puffer enthaltene Salz bei allen Membranen im Gegensatz zu via Photografting synthetisierten Proben keinen messbaren Einfluss auf die effektive hydrodynamische Schichtdicke im gequollenen Zustand hat, da sich die Pfropfcopolymere der aufgeführten Proben im „Bürsten-Regime“ befinden. Die hier aufgeführten Proben wurden in System B hergestellt.

3.2.4 Effektive hydrodynamische Schichtdicke bei Messung mit Methanol / Wassergemischen

Ein wichtiges Kriterium für das ungehinderte Wachstum des Pfropfcopolymers ist, dass schon gebildetes Polymer während der Pfropfung gelöst vorliegt und somit möglichst alle aktiven Kettenenden für die durch Diffusion herantransportierten Monomere zugänglich sind^[98]. Es wurden zur Ausführung eines Versuchs zwei Proben, hergestellt in Methanol & Wasser / PMDETA / CuBr, sowohl mit Wasser und Methanol als Messflüssigkeit, als auch mit Gemischen aus beiden Lösemitteln gemessen. Die trockenen Schichtdicken der mit #1 und #2 bezeichneten Proben betrugen 61 und 55 nm, dies entsprach einem Funktionalisierungsgrad von 6,7 und 6,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Abbildung 3.20 fasst die Ergebnisse dieser Versuche zusammen. Bei allen hier gezeigten Daten wurde stets die Änderung der Viskosität der Messflüssigkeit in Abhängigkeit der Zusammensetzung berücksichtigt.

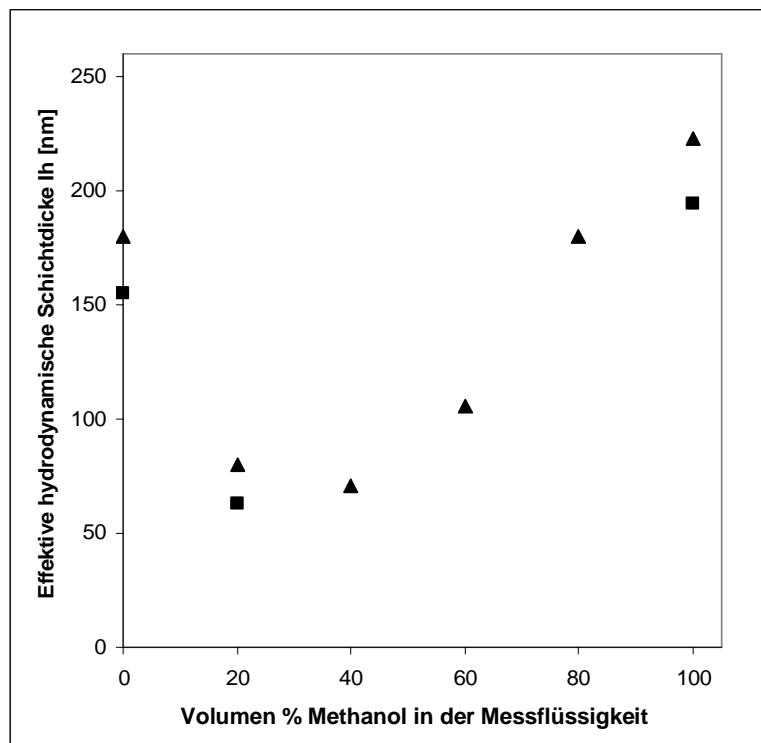


Abbildung 3.20: Effektive hydrodynamische Schichtdicke für gepfropftes PNIPAAm auf PET, Messung mit Methanol, Wasser sowie Gemischen beider Lösemittel bei 23°C als Funktion des Volumenanteils von Methanol in der Messflüssigkeit in Setup A. Beide Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. ▲ = Probe #1; ■ = Probe #2.

Wie Abbildung 3.20 zeigt, besitzt das PNIPAAm Pfropfcopolymer bei einem Volumenanteil von 70 % Methanol eine vergleichbare Schichtdicke, welche für Messung in Reinstwasser erhalten wurde. Dies ist ein guter Hinweis für die Eignung dieses Gemisches, um die Pfropfcopolymerisation unter diesen Bedingungen durchzuführen. Bei umgekehrtem

Volumenverhältnis beider Lösemittel quillt das PNIPAAm bei 23°C nicht auf. Es zeigten sich hierbei Werte für effektive hydrodynamische Schichtdicke, welche der nass kollabierten Struktur bei Messung mit Reinstwasser bei 45°C entsprach (vgl. Abbildung 3.14).

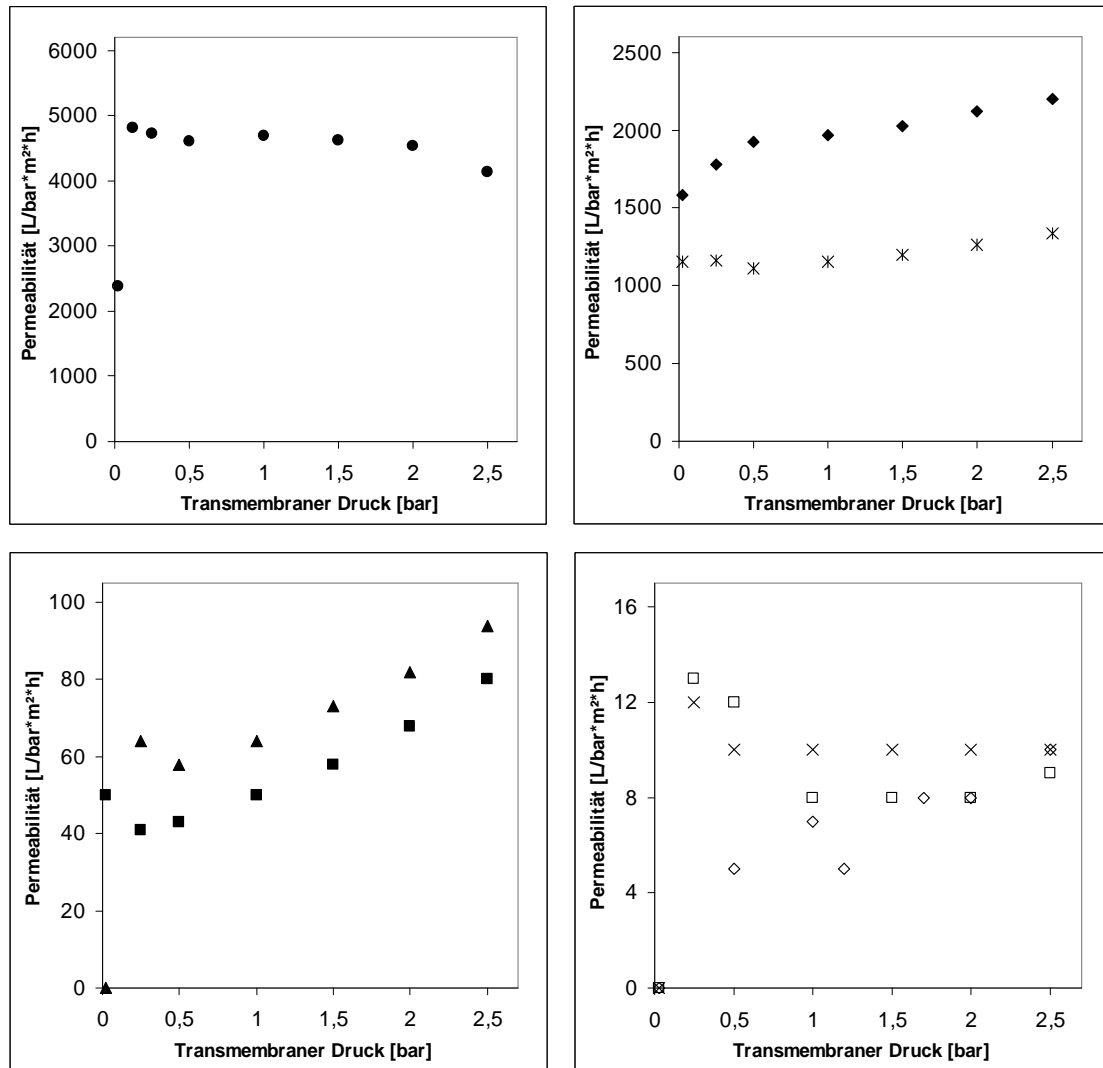
3.2.5 Druckabhängigkeit der Permeabilität von PNIPAAm funktionalisierten Membranen bei variierter Pfropfdichte

Zur Analyse des Verhaltens des PNIPAAm Pfropfcopolymers bei höheren Flussraten wurden PET 400 und PET 420 Membranen mit variierten effektiven hydrodynamischen Schichtdicken sowie variiertes Dichte des Initiators hergestellt. Tabelle 3.5 fasst die wichtigsten Daten der hierzu verwendeten Membranen zusammen.

Tabelle 3.5: Daten der zur Analyse der Druckabhängigkeit hergestellten PET 400 (Proben 6 und 7) und PET 420 (Proben 1-5 und 8) Membranen mit PNIPAAm Pfropfcopolymer.

Membran	Mol % α -Br bei der Veresterung	System zur Probensynthese	Monomerkonzentration [mol/L]	Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	Reaktionszeit [min]
1	4	A	2,5	1,3	40
2	100	A	1,25	8,4	40
3	100	A	1,25	10,1	40
4	100	A	1,25	11,7	40
5	33	A	2,5	5,5	40
6	6	A	3	4,4	10
7	6	A	2	4	10
8	100	B	4,25	17,8	240

Die folgenden Abbildungen 3.21a-d zeigen die Permeabilitäten der in Tabelle 3.5 aufgeführten Proben bei Messung mit Reinstwasser bei Raumtemperatur (23°C) als Funktion des transmembranen Drucks.



Abbildungen 3.21a-d: Darstellung der Permeabilität bei Messung mit Reinstwasser bei 23°C als Funktion des transmembranen Drucks. a (links oben), Probe: ● = 1; b (rechts oben), Proben: ◆ = 2, * = 3; c (links unten), Proben: ▲ = 4, ■ = 5; d (rechts unten), Proben: □ = 6, × = 7, ◇ = 8.

Unabhängig vom Absolutwert stieg die Permeabilität im Falle der Proben #2 bis #5 und #8 mit 100 und 33 mol % α -Br Initiator mit größer werdendem transmembranem Druck an. Dieser Effekt war umso ausgeprägter, je höher die gemessene Membran mit PNIPAAm funktionalisiert war. Die Membranen mit 4 und 6 mol % α -Br Initiator zeigten ab 0,5 bar eine fast konstante Permeabilität bei ansteigendem Druck. Wie Abbildung 3.21a zeigt, war im Falle von Probe #1 schon bei Messung mit hydrostatischem Druck (28 mbar) in Setup A ein Fluss messbar, welcher sich bei Anhebung des Drucks auf 0,5 bar vergrößerte und weiterhin stabil blieb. Hingegen waren die Polymerketten der Proben #6 und #7 mit 6 mol % α -Br etwas dichter gepackt und es wurde ein Druck von ~0,25 bar benötigt, um die Proben zu „öffnen“.

3.3 Oberflächeninitiierte Pfcopolymerisation von tBA, tBMA und NaMAA

3.3.1 Funktionalisierungsgrade

In den folgenden Abschnitten gelten analoge Randbedingungen im Hinblick auf das Basismaterial, die Vorfunktionalisierungen sowie die gravimetrischen Charakterisierungen, wie bereits in Abschnitt 3.2.1 eingeführt.

Für die Monomere tBA und tBMA wurde im Rahmen der Untersuchungen für die vorliegende Arbeit ausschließlich mit DMF als Lösemittel gearbeitet (System B). Die folgende Abbildung 3.22 zeigt die Ergebnisse der Pfcopung von tBA mit variiertter Konzentration auf PET 400 und PET 420 mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br.

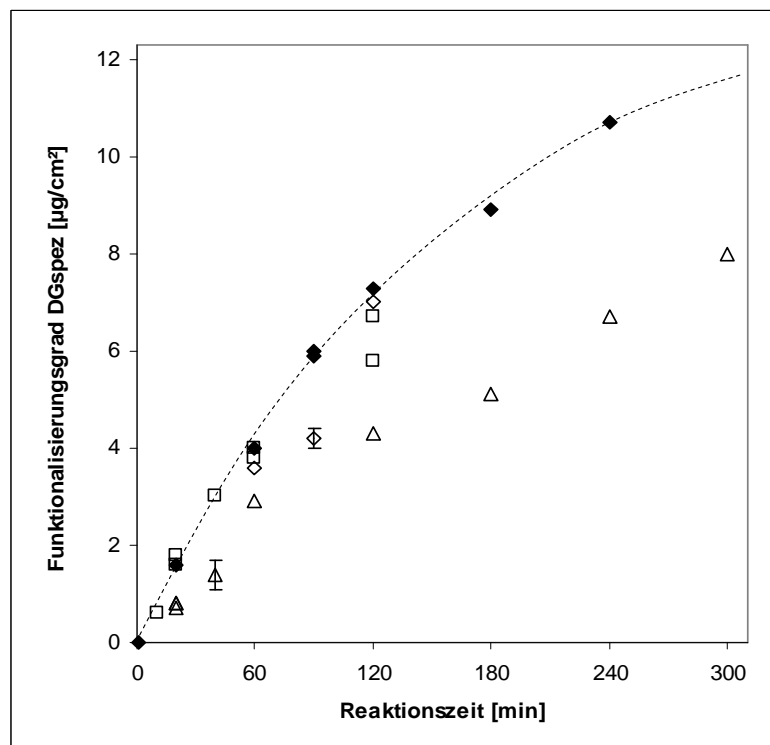


Abbildung 3.22: Darstellung vom Funktionalisierungsgrad für gepfcopftes PtBA auf PET in System B als Funktion der Reaktionszeit. ♦ = PET 420, tBA 2 mol/L; ◇ = PET 420, tBA 4,25 mol/L; □ = PET 400b, tBA 4,25 mol/L; Δ = PET 400a, tBA 4,25 mol/L.

Bei Pfcopcopolymerisation von tBA auf PET spielt es unter den angewandten Reaktionsbedingungen keine Rolle, ob die Monomerkonzentration mit 2 oder 4,25 mol/L eingestellt ist. Es zeigen sich aber sehr wohl Unterschiede zwischen PET 400 Membranen, welche mit einer unterschiedlichen Zulassungsnummer deklariert waren; diese Proben gehörten jedoch zur selben Charge (vgl. Tabelle 3.1). Im Falle der Pfcopcopolymerisation mit NIPAAm konnte hierbei kein unterschiedliches Verhalten festgestellt werden. Bei

Membranen mit Standardfunktionalisierung und verdünntem α -Br (33 mol %) wurde auf PET 400b mit 4,25 mol/L tBA nach 40 Minuten ein Funktionalisierungsgrad von nur 0,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht, nach 120 Minuten betrug dieser Wert 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. PET 400 Membranen von 1,4 bis 8,3 mol % α -Br zeigten bei bis zu 120 Minuten Reaktionszeit keine Gewichtszunahme. Es ist ersichtlich, dass tBA auf Verdünnungen der Initiator-dichte ab einem gewissen Bereich deutlich sensibler reagiert als NIPAAm.

Ebenso wie der Parameter der Monomerkonzentration hat, wie Abbildung 3.23 illustriert, ein Wechsel der Porengröße nach PET 1000 im Gegensatz zu Versuchen mit NIPAAm in DMF keinen Einfluss auf das Ergebnis.

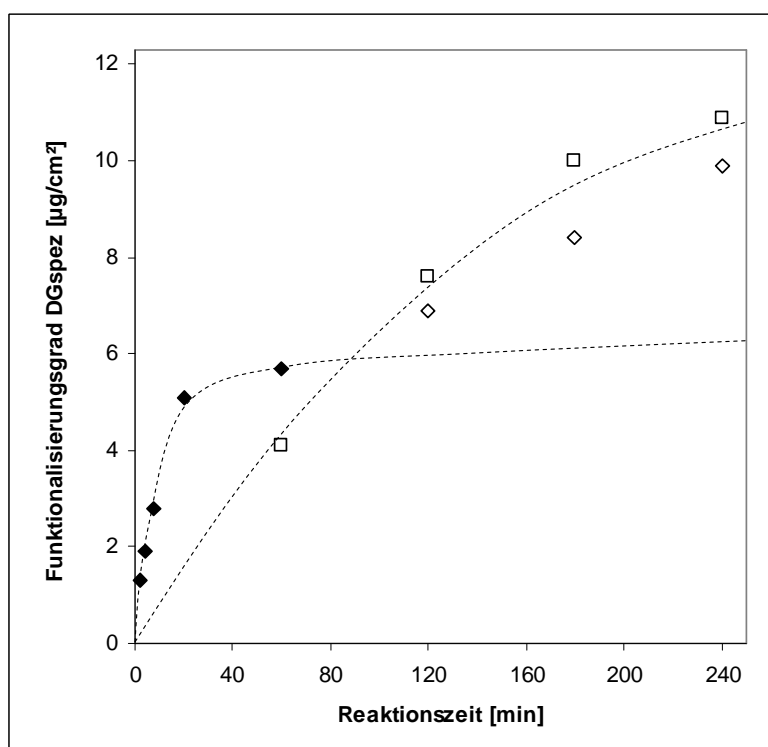
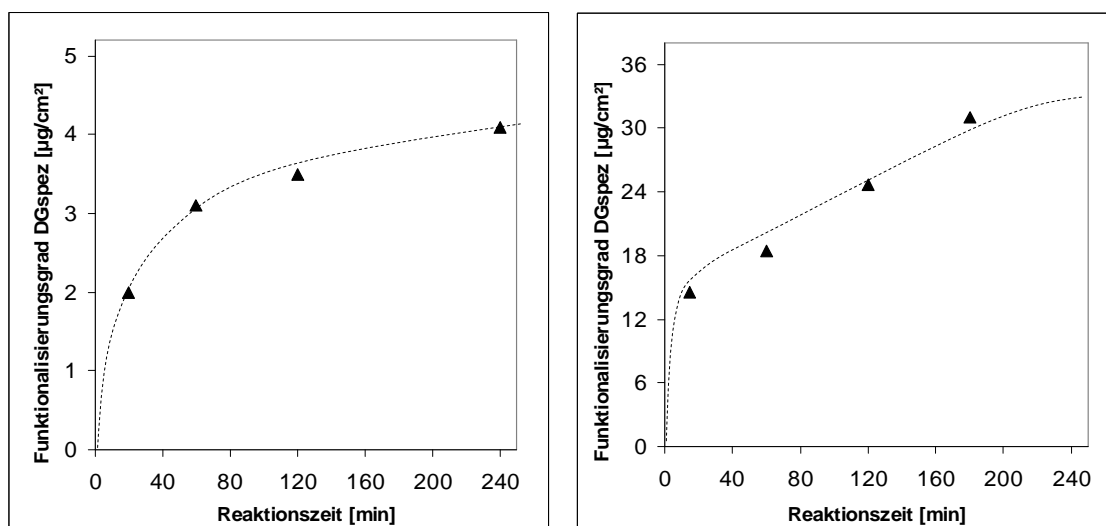


Abbildung 3.23: Funktionalisierungsgrad für gepfropftes PtBA auf PET in System B als Funktion der Reaktionszeit. Alle Proben mit 100 mol % α -Br. \square = PET 1000 (Basismembranen), tBA 4,25 mol/L; \diamond = PET 1000 (standardfunktionalisiert), tBA 4,25 mol/L; \blacklozenge = PET 100 (standardfunktionalisiert), tBA 2 mol/L.

Es wurden auf Basismembranen sowie auf Membranen mit Standardfunktionalisierung gleiche Werte festgestellt (beide Varianten mit 100 mol % α -Br). Eine leichte Verdünnung der Initiatorgruppen hat somit kein anderes Ergebnis zur Folge (vgl. Tabelle 3.2). Wurde die Pfropfung dagegen auf PET 100 durchgeführt, wuchs der Funktionalisierungsgrad mit der Reaktionszeit deutlich schneller an. Ein ähnliches Verhalten ist bei NIPAAm auf PET 100 in System A beobachtet worden (vgl. Abbildung 3.4).

Um die Bandbreite der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zum Erreichen höherer Funktionalisierungsgrade an Pfropfcopolymer zu erweitern, wurden zudem zwei Versuchsreihen mit anderen Monomeren durchgeführt. Zum einen ist lediglich tBMA anstatt tBA in System B eingesetzt worden, zum anderen wurde ein wässriges System mit NaMAA als Monomer, in Anlehnung an Tugulu et al.^[27], verwendet. Die folgenden Abbildungen 3.24a&b fassen die Ergebnisse zusammen.



Abbildungen 3.24a&b: Darstellung vom Funktionalisierungsgrad als Funktion der Reaktionszeit. a (links) = PET 420, tBMA 2 mol/L System B; b (rechts) = PET 5000, NaMAA 5 mol/L in Wasser / Bipy / CuBr / CuBr₂.

Während tBA in DMF mit bis zu 4 Stunden Reaktionszeit mit guter Kontrolle gepfropft werden kann, zeigt tBMA im Gegensatz dazu nach einem deutlich schnelleren Anfangsverlauf eine starke Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit. Der resultierende Funktionalisierungsgrad beträgt auf PET 420 nach 4 Stunden nur ~35 % von dem Wert, welcher mit tBA erreicht werden kann. Ein anderes Bild stellt sich bei Pfropfung von NaMAA ein. Der erhaltene Funktionalisierungsgrad zeigt bei 15 Minuten Reaktionszeit einen Sprung, gefolgt von einem langsameren, jedoch nahezu linearen Anstieg bis zu einer Reaktionszeit von 3 Stunden. Der hierbei erhaltene Wert auf PET 5000 ist mit ~31 µg/cm² ~3fach größer, als auf PET 420 und PET 1000, gepfropft mit tBA nach 4 Stunden. Ein Langzeitversuch auf PET 5000 mit 20 Stunden Reaktionszeit zeigte keine weitere Veränderung des nach 3 Stunden erhaltenen Wertes.

3.3.2 Abspaltung der Schutzgruppe; selektive Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA

Bevor die mit PtBA funktionalisierten Membranen weiter charakterisiert werden konnten, wurde zur Abspaltung der Schutzgruppen eine selektive Hydrolyse durchgeführt (vgl. 5.1.4). Es kam bei der Umsetzung von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA zu einem vom Funktionalisierungsgrad unabhängigen zusätzlichen Masseverlust der Proben. Dieser betrug bei den in der folgenden Abbildung 3.25 präsentierten PET 420 Proben mit 25 mm Durchmesser $102 \pm 18 \mu\text{g}$, was $\sim 0,8 \%$ des Probengewichtes entsprach. Nach Korrektur der durch Gravimetrie erhaltenen Daten zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den anhand des stöchiometrischen Faktors von 0,562, bedingt durch die Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe, vorausgerechneten Funktionalisierungsgraden.

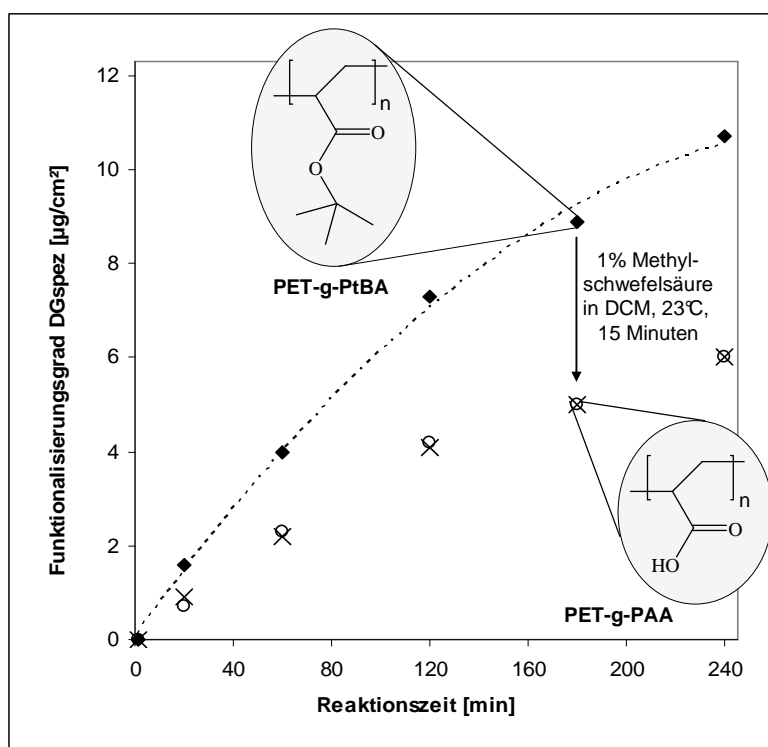


Abbildung 3.25: Darstellung vom Funktionalisierungsgrad des aus 2 mol/L tBA auf PET 420 gepfropften PtBA vor und nach der selektiven Hydrolyse zu PAA als Funktion der Reaktionszeit. ♦ = PET-g-PtBA; PET-g-PAA: × = berechnet, ○ = gravimetrisch bestimmt & korrigiert.

3.3.3 Effektive hydrodynamische Schichtdicke bei Variation von pH-Wert und Salzkonzentration

Anschließend konnten die so hergestellten PET-g-PAA Membranen wie auch die PET-g-PMAA Membranen, direkt erhalten durch Pfropfung von NaMAA auf PET, bei variiertem pH-Wert gemessen werden. Die in diesem Abschnitt gezeigten Daten der effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der mit PAA und PMAA funktionalisierten Membranen wurden durch Anwendung der Gleichungen 1.7 und 1.10 berechnet. Die trockene

Schichtdicke der nach der Hydrolyse vorliegenden PAA wurde entsprechend der oben genannten korrigierten gravimetrischen Daten angenommen. Die Messungen erfolgten bei 23°C mit Pufferlösungen bei pH7 und pH2 (vgl. 5.2.2.3). Abbildung 3.26 fasst die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken für die PAA funktionalisierten PET 420 Membranen zusammen.

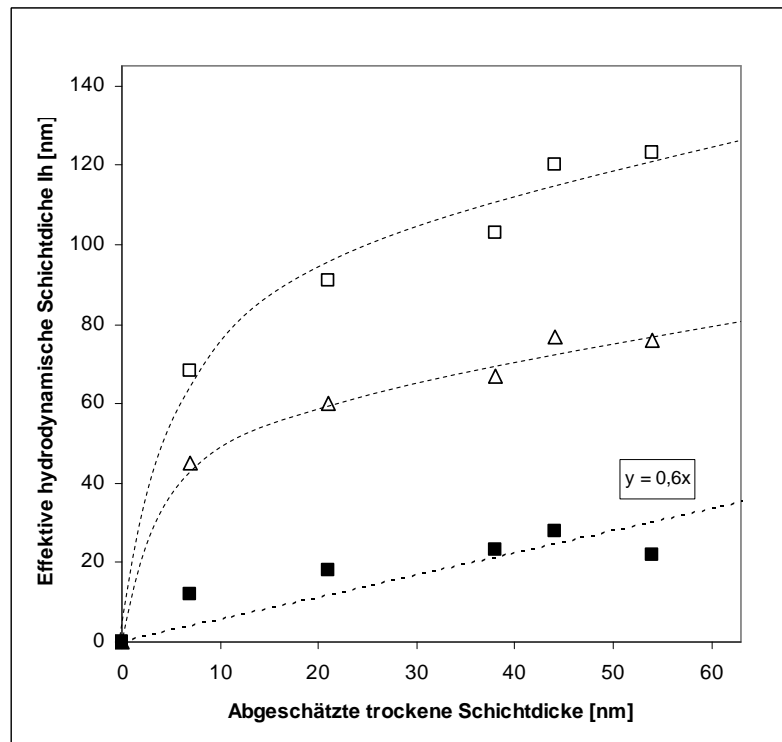
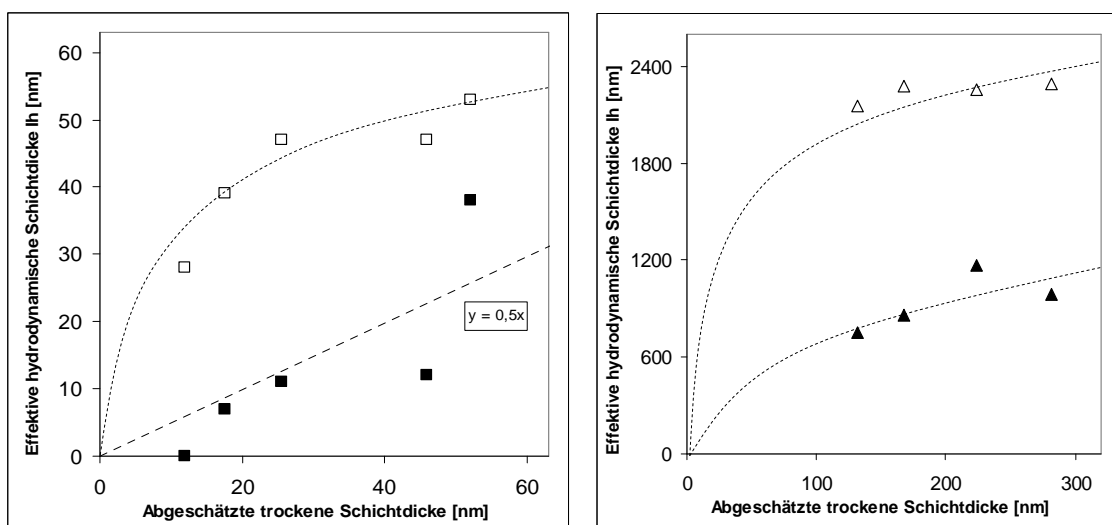


Abbildung 3.26: Darstellung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke, Messung mit pH7 und pH2 Puffer bei 23°C in Setup A, gepfropft aus 2 mol/L tBA als Funktion der trockenen Schichtdicke auf PET 420. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. \square = pH7 (4,4 mmol/L Salz); Δ = pH7 (134 mmol/L Salz); \blacksquare = pH2 (~200 mmol/L Salz).

Im Gegensatz zu den in DMF synthetisierten PNIPAAm Membranen zeigen die mit PAA funktionalisierten Proben 3-4fache erhöhte Schalteffekte, gemessen mit 4,4 mmol/L Salzkonzentration im pH7 Puffer. Eine Variation der Monomerkonzentration hatte keinen signifikanten Einfluss auf den resultierenden Schalteffekt der Proben. Wurde die Salzkonzentration von 4,4 mmol/L auf 134 mmol/L angehoben, quollen die Schichten nur zu 50-60 % auf^[12]. Eine Verdünnung des Initiators (33 mol % α -Br) bei der Veresterung zeigte wie auch bei den im DMF System gepfropften PNIPAAm Membranen keine Änderung im Hinblick auf das Schaltverhalten der Proben. In der nächsten Versuchsreihe wurde das oben beschriebene Experiment auf PET 100 wiederholt. Abbildung 3.27a dokumentiert ein analoges Verhalten zu den PNIPAAm Schichten, gepfropft auf PET 420 vs. PET 100, wobei

die gefundenen Schalteffekte etwa 20 % kleiner ausfallen (vgl. 3.2.2.1). Abbildung 3.27b zeigt zudem Messdaten von PMAA Pfropfcopolymer auf PET 5000.



Abbildungen 3.27a&b: Darstellung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke, Messung mit pH7 (4,4 mmol/L Salz) und pH2 Puffer bei 23°C in Setup A, als Funktion der trockenen Schichtdicke. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. a (links): PET 100 mit PAA Pfropfcopolymer, \square = pH7, \blacksquare = pH2; b (rechts): PET 5000 mit PMAA Pfropfcopolymer, Δ = pH7 (gemessen mit 0,1 bar N_2 Druck), \blacktriangle = pH2 in Setup B.

Im Hinblick auf die Kurvenform des Anstiegs bei pH7 für PET 5000 und PET 100 ist im Vergleich zu PET 420 ein analoges Verhalten festgestellt worden. Bei Messung der PET 5000 Membranen mit PMAA bei pH2 zeigte sich im Gegensatz zu den PET 100 und PET 420 Membranen mit PAA, dass das PMAA im kollabierten Zustand um ein erhebliches Maß stärker gequollen war. Somit betrug der resultierende Schalteffekt nur ~ 3 . Da die PET-g-PMAA Membranen auf „direkten“ Weg über das Natriumsalz synthetisiert wurden, kamen sie folglich auch nicht mit DCM in Kontakt. Die Degeneration des Basispolymers PET bei der Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA kann somit ein Grund dafür sein, dass für PET-g-PAA im „nass kollabierten“ Zustand bei pH2 sowohl in PET 400 und 420, als auch in PET 100 eine Steigung von $\sim 0,5$ - $0,6$ gefunden wurde (vgl. Abbildung 3.26).

3.4 Synthese von sequenziell gepfropften *homo*-Diblockpfropfcopolymeren

In den nächsten Experimenten wurden zunächst ausgewählte Proben mit PNIPAAm (PET 1000) und PtBA (PET 420), gepfropft aus je 4,25 mol/L im DMF System, für eine weitere ATRP als Makroinitiator zur Synthese von *homo*-Diblockpfropfcopolymeren genutzt. Die NIPAAm Konzentration wurde hierzu für den zweiten Block variiert, um den Einfluss eines Wechsels der Monomerkonzentration bei der Reinitiiierung zu studieren. Der PtBA

Makroinitiator wurde lediglich mit 2 mol/L reinitiiert. Wie die Abbildungen 3.28a&b zeigen, erhöhte sich der Funktionalisierungsgrad aller Proben nach der zweiten Pfpfung.

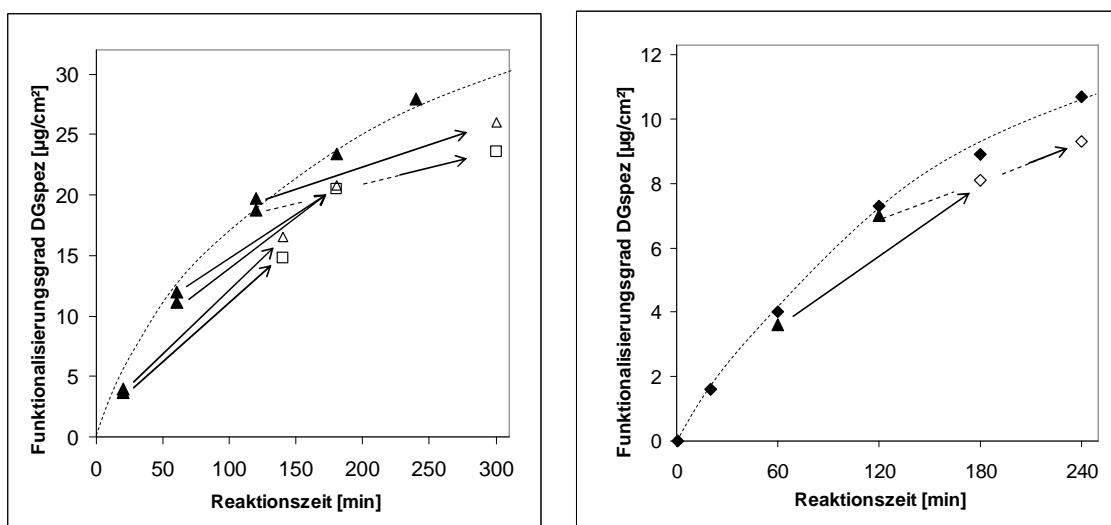


Abbildung 3.28a-b: Darstellung des Funktionalisierungsgrades in System B als Funktion der Reaktionszeit. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. a (links) PNIPAAm, gepfropft auf PET 1000: \blacktriangle = Block I mit 4,25 mol/L (vgl. Abbildung 3.11), \square = reinitiiert in 2 mol/L, \triangle = reinitiiert in 4,25 mol/L; b (rechts) PtBA, gepfropft auf PET 420: \blacklozenge = Block I mit 2 mol/L, \blacktriangle = Block I mit 4,25 mol/L, \diamond = reinitiiert mit 2 mol/L.

PET-g-PNIPAAm

Selbst die Probe mit dem größten ersten PNIPAAm Block ließ sich mit 2 mol/L noch so gut reinitiierten, dass der Funktionalisierungsgrad signifikant erhöht werden konnte, während der Vergleich zur 2 mol/L Serie (vgl. Abbildung 3.11) bereits ab 120 Minuten ein stagnierendes Wachstum auf PET 1000 zeigt. Weiterhin wurden zwei voneinander unabhängige PNIPAAm Proben, gepfropft aus System A mit 0,75 mol/L NIPAAm, reinitiiert. Die Funktionalisierungsgrade des ersten Blocks der Proben betrugen nach einer Reaktionszeit von 1 Minute 2,0 und 2,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Bei der zweiten Pfpfung, erneut mit 0,75 mol/L NIPAAm in System A für weitere 39 Minuten, entsprachen die resultierenden Funktionalisierungsgrade der Proben mit zweitem „Block“ mit jeweils 6,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ genau dem von Membranen, die einmalig ohne Unterbrechung 40 Minuten gepfropft wurden (Referenzwert: $6,2 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Die Schalteffekte der *homo*-Diblockpfropfcopolymere zeigten, verglichen mit den Schichten, die in einer durchgehenden Pfpfung aus beiden Systemen synthetisiert wurden, keine Unterschiede.

PET-g-PtBA

Bei der Synthese von *homo*-Diblockpfropfcopolymeren mit tBA kam es, verglichen mit NIPAAm aus System B, auf den Membranen zu einer erheblich effektiveren Reinitiierung. Der Funktionalisierungsgrad der PtBA Proben mit zweitem „Block“ wiesen (wie PNIPAAm aus System A) gegenüber PNIPAAm Blockproben Proben aus System B signifikant kleinere Abweichungen von der Kurve auf, die für Proben ohne Unterbrechung erhalten wurden.

3.5 Synthese von sequenziell gepfropften Diblockpfropfcopolymeren aus PNIPAAm und PtBA

Für die Synthese von dual-responsiven Pfropfcopolymeren, bestehend aus PAA und PNIPAAm, wurden PET Membranen mit NIPAAm und tBA in beiden Sequenzen funktionalisiert. Durch Hydrolyse (vgl. 5.1.4) bei Raumtemperatur wurde der hierin enthaltene PtBA Block entschützt, um freie PAA zu erhalten. Zu dem Gewichtsverlust, welcher durch die Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe bedingt war, kam es, wie schon in Abschnitt 3.3.2 im Falle der PET-g-PtBA Membranen beschrieben, bei den PET-g-PtBA-b-PNIPAAm zu einem von den Funktionalisierungsgraden unabhängigen Masseverlust. Dieser betrug ~1,5 % vom Gesamtgewicht der Proben, was bei PET 420 und 400b mit 25 mm Durchmesser $186 \pm 22 \mu\text{g}$ entsprach.

Im Gegensatz dazu zeigten PET-g-PNIPAAm Proben mit PtBA als zweitem „Block“, jeweils nach Abzug der Masse der *tert.*-Butylgruppe, einen vom Funktionalisierungsgrad des PNIPAAm Blocks abhängigen Masseverlust von ~25 %.

3.5.1 Pfropfung von tBA auf PET-g-PNIPAAm

In den ersten Experimenten wurde tBA auf PET-g-PNIPAAm Membranen, welche als Makroinitiator dienten, gepfropft. Abbildung 3.29 zeigt die ermittelten Werte der Funktionalisierungsgrade nach Durchführung der zweiten Pfropfung. Für die Synthese der hierin aufgeführten Blöcke kam ausschließlich, mit Ausnahme von Block I der Proben #6 und #7, Me₆TREN / CuCl als Katalysator zum Einsatz. Bei der Synthese von Block I der Proben #6 und #7 wurde zwecks eines „Halogenaustausches“ CuBr anstatt CuCl als Kupferhalogenid verwendet.

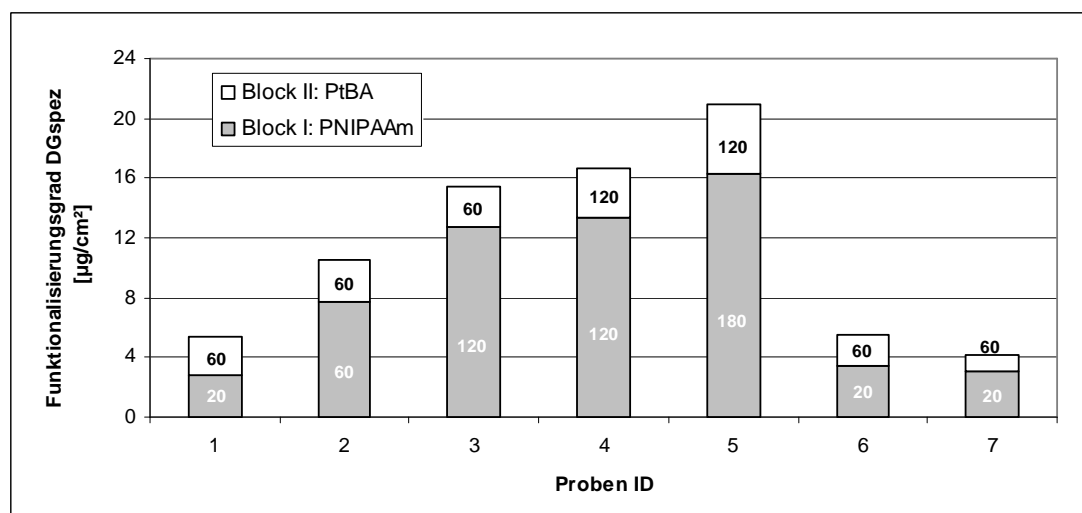


Abbildung 3.29: Darstellung der Funktionalisierungsgrade beider Pfropfcopolymere bei ATRP von tBA auf PET-g-PNIPAAm PET 420 (Proben #1 bis #3) und PET 400b Makroinitiatormembranen. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br; Pfropfung mit jeweils 4,25 mol/L Monomer. Alle Pfropfungen aus System B, außer Block I der Proben #6 und #7; hierbei wurde anstatt Me₆TREN / CuCl ein Me₆TREN / CuBr Komplex als Katalysator verwendet. Innerhalb der Balken: Reaktionszeiten [min].

Bei der Pfropfung von tBA auf PET-g-PNIPAAm Makroinitiatoren scheint die variierte trockene Schichtdicke des ersten PNIPAAm Blocks, wie in Abbildung 3.29 dokumentiert, keinen Einfluss auf den resultierenden Funktionalisierungsgrad des zweiten PtBA Blocks zu haben. Die Proben wurden nach der ersten ATRP mit NIPAAm getrocknet und gravimetrisch charakterisiert. Anschließend wurde die Permeabilität mit Reinstwasser bei variierter Temperatur gemessen. Der Wert der Proben mit 60 Minuten Reaktionszeit für Block II stieg um $2,2 \pm 0,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ an, bei den Proben mit jeweils 120 Minuten Reaktionszeit konnte für den zweiten Block ein Zuwachs von durchschnittlich $4,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ festgestellt werden. Vergleicht man diese Werte mit PET-g-PtBA Proben, so beträgt der Zuwachs des Funktionalisierungsgrades hierin ~55 % von dem Wert, als wäre tBA direkt auf PET gepfropft worden. Es wurden ebenfalls zwei PET-g-PNIPAAm Proben, gepfropft aus MeOH & Wasser mit CuCl / PMDETA für Reaktionszeiten von 1 und 40 Minuten, in System B für 120 Minuten mit tBA reinitiiert. Die erhaltenen Funktionalisierungsgrade betrugen 4,6 und $4,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dieses Ergebnis entspricht somit dem einer Probe, welche zuvor mit NIPAAm aus System B gepfropft wurde.

Wurden analoge Versuche mit Membranen durchgeführt, welche zuvor für 20 Stunden mit NIPAAm gepfropft wurden, konnte nach der zweiten Pfropfung für 120 Minuten mit 4,25

mol/L tBA im Vergleich zu einer frischen PET Membran noch bis zu 45 % Zuwachs festgestellt werden.

Versuchsreihen mit drei voneinander unabhängigen Sätzen PET-g-PNIPAAm Membranen, gepfropft bei variiert Reaktionszeit in System B, welche zuvor mit verdünntem α -Br (4 bis 33 mol %) verestert wurden, zeigten hingegen bei 60 Minuten Reaktionszeit mit 4,25 mol/L tBA zur Synthese eines zweiten Blocks keine Gewichtszunahme. Ein gleiches Resultat wurde für Membranen (4 und 8,3 mol % α -Br) gefunden, welche aus System A gepfropft und als Makroinitiator für die Synthese des zweiten Blocks in DMF herangezogen wurden.

Abbildung 3.30 fasst die aus der Permeabilität der Proben #1 bis #7 nach der Hydrolyse berechneten effektiven hydrodynamischen Schichtdicken bei variiert Temperatur mit pH2 und pH7 Puffer zusammen.

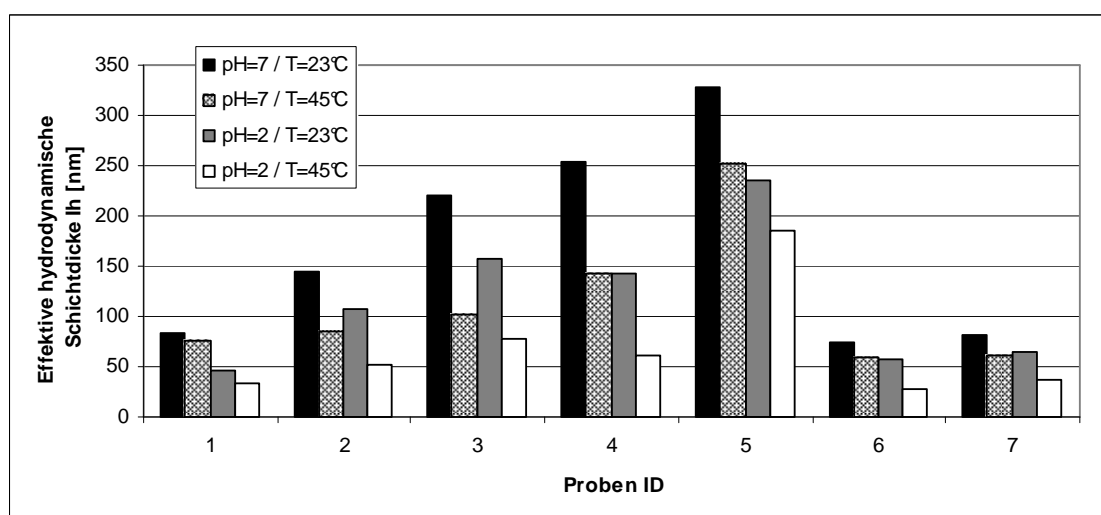


Abbildung 3.30: Effektive hydrodynamische Schichtdicke der Proben #1 bis #7 aus Abbildung 3.29 (nach Hydrolyse); Messung mit pH7 und pH2 Puffer bei 23°C und 45°C in Setup A; der pH7 Puffer enthielt hierbei 4,4 mmol/L Salz.

Alle Proben in Abbildung 3.30 zeigen eine deutliche Reaktion auf die Variation der Messbedingungen, wie es bei einer Kombination von zwei stimuli-responsiven Polymeren auf der inneren Oberfläche der Membranen zu erwarten ist. Bei den Proben #1 und #5 ist der Schalteffekt des PAA Blocks im Vergleich zum PNIPAAm Block dominierend, darum schalten die Proben bei pH7 / 45°C und pH2 / 23°C im Vergleich zu den Proben #2 und #3 umgekehrt. Im Falle der Proben #4, #6 und #7 heben sich diese Effekte bei invertierten Bedingungen gerade auf. Generell ist jedoch der Schalteffekt des aufgepfropften PAA bei den Proben #1 bis #5 vergleichbar, da der Funktionalisierungsgrad der PAA konstant ist.

Bei einem Vergleich der Proben #2 bis #7 mit den Daten der PET-g-PNIPAAm Ausgangsproben konnte nach der zweiten Pfropfung keine signifikante Vergrößerung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke bei pH7 / 23°C festgestellt werden. Weitere Versuche mit PET-g-PNIPAAm-b-PNIPAAm Membranen (PET 1000) mit Funktionalisierungsgraden von 16,5 und 20,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ zeigten nach Pfropfung des dritten „Blocks“ mit 4,25 mol/L tBA für 180 Minuten und Hydrolyse ebenfalls keine vergrößerte Schichtdicke im gequollenen Zustand. Der Funktionalisierungsgrad des aufgepfropften PtBAs betrug bei diesen Proben 9,7 und 10,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respektive.

Auf PET 400a kam es bei Pfropfung des zweiten PtBA Blocks zu einem analogen Effekt, welcher bereits in Abbildung 3.22 gezeigt wurde (direkte Pfropfung von tBA auf PET 400a). Es ergaben sich auf diesen Membranen, verglichen mit den Daten aus Abbildung 3.29, um ~40 % kleinere Funktionalisierungsgrade des PtBA Blocks. Das Schaltverhalten der Proben nach der Hydrolyse sowie der Wert des ersten PNIPAAm Blocks blieben hiervon jedoch unbeeinflusst.

3.5.2 Pfropfung von NIPAAm auf PET-g-PtBA

Die ersten Synthesversuche für die umgekehrte Sequenz wurden mit zwei PET-g-PtBA Proben PET 420 durchgeführt, die einen Funktionalisierungsgrad von 3,6 und 7,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ besaßen. Die Reaktionsbedingungen waren 2 mol/L NIPAAm und 60 Minuten Reaktionszeit. Es konnte bei den beiden Proben nach der ATRP keine Gewichtsdiﬀerenz festgestellt werden. Weitere Versuche auf PET 420 Proben mit 2,0 und 3,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ PtBMA als erstem Block (vgl. Abbildung 3.24a) waren mit 2 und 4,25 mol/L NIPAAm für 180 Minuten ebenfalls erfolglos. Um die Funktion der beiden oben genannten PET-g-PtBA Proben zu testen, wurde eine erneute ATRP mit tBA durchgeführt. Die Proben schienen 100 % aktiv zu sein; die Ergebnisse wurden bereits in Abbildung 3.28b aufgeführt. Wurden die Pfropfungen also in dieser Reihenfolge durchgeführt, so wurden erst bei deutlich verlängerter Reaktionszeit Proben mit feststellbarem Funktionalisierungsgrad an PNIPAAm im zweiten Block erhalten. Das Lösemittel wurde zudem für den zweiten Block bei den Proben #1 und #2 in Anlehnung an Li et al. angepasst^[99]; diese wurden in einem 1:1 (v/v) Gemisch 2-Butanon / DMF durchgeführt. Alle weiteren Pfropfungen erfolgten weiterhin in reinem DMF. Abbildung 3.31 fasst die Daten nebst den Reaktionszeiten zusammen.

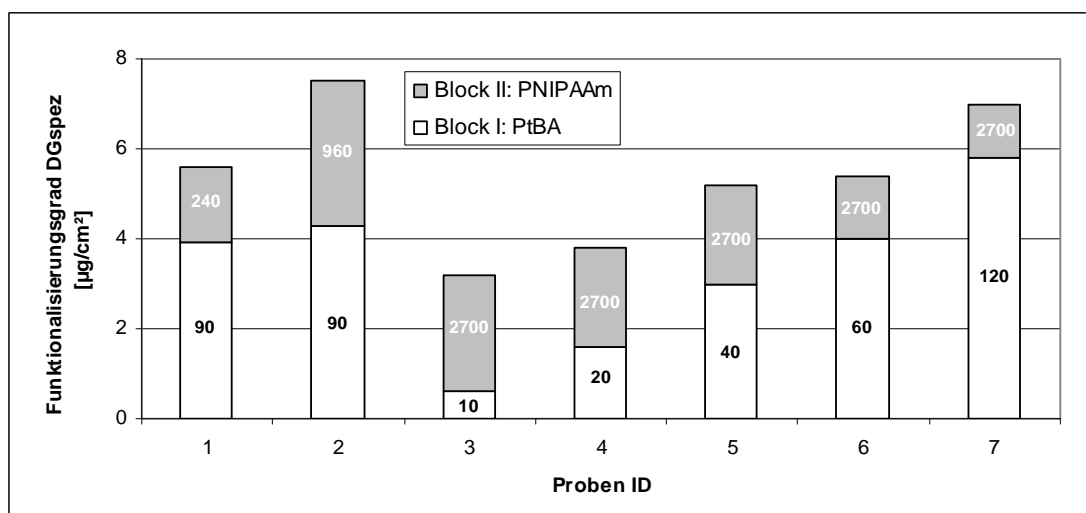


Abbildung 3.31: Darstellung von Funktionalisierungsgrad beider Pfropfcopolymere bei ATRP von tBA auf PET-g-PNIPAAm Proben PET 420 (#1 und #2) und PET 400b Makroinitiatormembranen. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br; Pfropfung mit jeweils 4,25 mol/L Monomer; Katalysatorsystem Me_6TREN / CuCl & Lösemittel: DMF, außer Block II von Proben #1 und #2; hierbei 1:1 (v/v) Gemisch 2-Butanon / DMF. Innerhalb der Balken: Reaktionszeiten [min].

Die Versuche zeigten, dass zum einen das Lösemittel einen Einfluss hat, zum anderen bestimmt die Größe des ersten PtBA Blocks den resultierenden Funktionalisierungsgrad der zweiten PNIPAAm Blocks.

Proben #1 und #2

Es ist festzustellen, dass die Kettenenden bei der zweiten Pfropfung von PNIPAAm auf PET-g-PtBA selbst nach 4 Stunden noch aktiv sind, da es bei 960 Minuten Reaktionszeit noch zu einer Verdopplung des Funktionalisierungsgrades kommt. Langzeitversuche auf PET 420 mit 4,25 mol/L NIPAAm über 20 Stunden haben ergeben (vgl. 3.2.1.3), dass es ab Reaktionszeiten von 4 Stunden zu keinem weiteren (erheblichen) Anwachsen der Ketten kommt.

Proben #3 bis #7

Für die erste Versuchsreihe in reinem DMF wurde die Reaktionszeit weiter angehoben. Später durchgeführte Einzelversuche in DMF mit kürzeren Reaktionszeiten von 960 Minuten zeigten, dass die längere Reaktionszeit von 2700 Minuten im Vergleich zu 960 Minuten zu keiner weiteren Erhöhung des Funktionalisierungsgrades führte. Die folgende Abbildung 3.32 fasst die Daten der effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der Proben #1 bis #7 aus Abbildung 3.31 nach der Hydrolyse bei variierter Temperatur, gemessen mit pH2 und pH7 Puffer, zusammen.

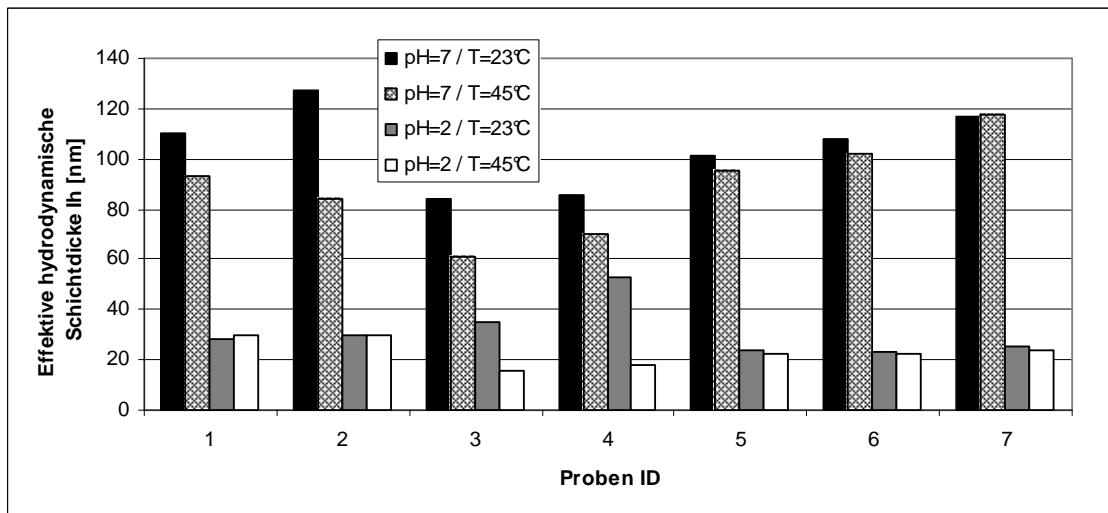


Abbildung 3.32: Effektive hydrodynamische Schichtdicke der Proben #1 bis #7 aus Abbildung 3.31 (nach Hydrolyse); Messung mit pH7 und pH2 Puffer bei 23°C und 45°C in Setup A; der pH7 Puffer enthielt hierbei 4,4 mmol/L Salz.

Die in Abbildung 3.32 aufgeführten Proben #3 und #4 zeigen analog zu jenen mit umgekehrter Pfropfungsreihenfolge vier separierte Schaltstufen. Beim Vergleich mit den Daten der betreffenden Membranen in Abbildung 3.31 wird deutlich, dass das Pfropfcopolymer bei diesen Proben zum überwiegenden Teil aus PNIPAAm besteht. Bei kleiner werdendem Anteil im Verhältnis zu PtBA besitzen die Proben ausnahmslos nur drei Schaltstufen. Liegt wie im Falle von Probe #7 ein Überschuss an PtBA vor, so kann der durch das PNIPAAm erzeugte Temperaturschalteffekt nicht mehr gemessen werden. Die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der Membranen aus Abbildung 3.32 bei pH7 und 23°C sind im direkten Vergleich mit PET-g-PAA Membranen um bis zu 20 % größer.

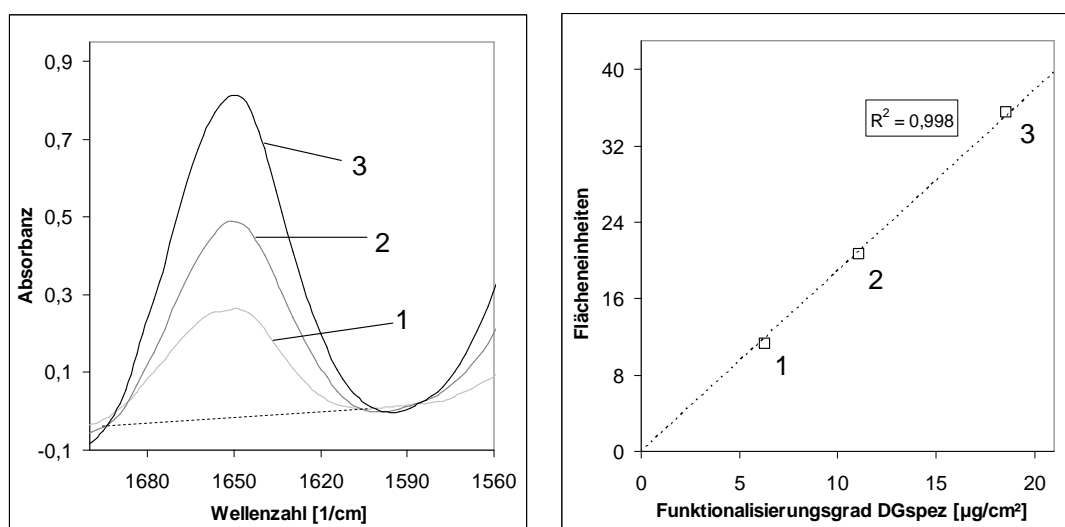
Der in den Abschnitten 3.3.1 und 3.5.1 beschriebene Effekt, dass es bei Pfropfungen mit tBA auf PET 400a zu kleineren Funktionalisierungsgraden kam, zeigte sich auch an dieser Stelle. Da hierbei NIPAAm auf diese PET-g-PtBA Membranen gepfropft wurde, wurden ebenfalls kleinere Werte für PNIPAAm im zweiten Block erreicht. Für das Schaltverhalten der Proben in Abhängigkeit des Verhältnisses von PtBA zu PNIPAAm wurde jedoch nach der Hydrolyse ein analoges Verhalten zu den in Abbildung 3.32 präsentierten Membranen festgestellt.

3.6 Charakterisierung des Pfpfocopolymers via FTIR-Spektroskopie

Als weitere Analyse der Membranen mit Pfpfocopolymer wurden FTIR-Spektren im Modus der Transmission aufgenommen. Hierbei wurde jeweils durch Subtraktion der Spektren von Membranen mit und ohne Pfpfocopolymer ein Differenzspektrum der Funktionalschicht erhalten.

PNIPAAm

Die Abbildungen 3.33a&b zeigen die Ergebnisse von drei mit PNIPAAm funktionalisierten PET 420 Membranen.



Abbildungen 3.33a&b: Analyse der Pfpfocopolymers mittels FTIR-Differenzspektren. a (links): Amid I Bande vom PNIPAAm Pfpfocopolymer, ----- = Basislinie; b (rechts): durch Integration erhaltene Flächeneinheiten als Funktion des gravimetrisch ermittelten Funktionalisierungsgrades auf PET 420.

Die Auswertung erfolgte durch Integration der isolierten Amid I Bande ($\lambda_{\max} = 1650\text{cm}^{-1}$) der CO-NH Valenzschwingung von PNIPAAm im Wellenzahlenbereich von $1600\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ (vgl. 5.2.5). Abbildung 3.33b zeigt, dass die mittels Bandenintegration erhaltenen Flächeneinheiten sehr gut mit dem gravimetrisch ermittelten Funktionalisierungsgraden der Proben korrelieren.

PtBA

Abbildung 3.34 zeigt die Differenzspektren von zwei PET-g-PtBA Membranen mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden vor und nach erfolgreicher Hydrolyse zu PET-g-PAA.

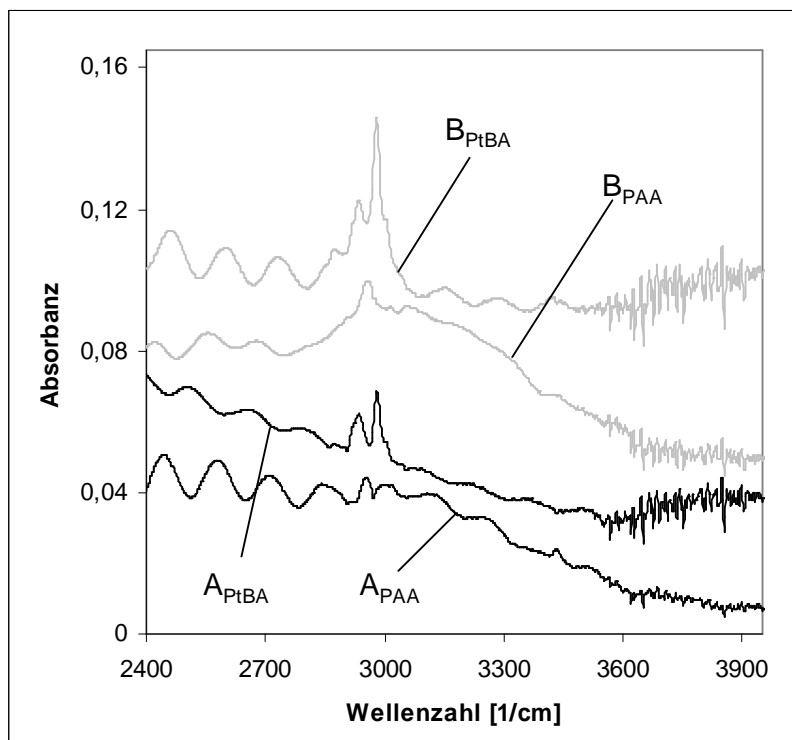


Abbildung 3.34: FTIR-Differenzspektren von zwei PET-g-PtBA Membranen der Porengröße PET 420 vor und nach der Hydrolyse zu PET-g-PAA. Funktionalisierungsgrade: Probe A: 1,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ PtBA \rightarrow 0,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ PAA; Probe B: 10,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ PtBA \rightarrow 6,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ PAA.

Die asymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_3)$ bei 2980cm^{-1} und 2940cm^{-1} Wellenzahlen, charakteristisch für die *tert.*-Butylgruppe, verschwanden nach der Umsetzung vollständig. Dafür zeigten die Differenzspektren des „entschützten“ Pfropfcopolymers die für Carbonsäuren charakteristische, durch Wasserstoffbrücken verbreiterte Valenzschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ bei $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ Wellenzahlen. Aufgrund von geringen Signal / Rauschabständen und Interferenzen, erzeugt durch interne Folienreflexionen, wurden die Spektren nur für eine qualitative Kontrolle des Hydrolyseschrittes genutzt; von einer Integration der Banden wurde daher abgesehen.

3.7 Analyse der Membranen mit Pfropfcopolymer via Permporometrie

Wie auch das Basismaterial, so wurden ebenfalls ausgewählte Membranen mit Pfropfcopolymer, hier PET-g-PNIPAAm, mit Hilfe von permporometrischen Messungen charakterisiert. Abbildung 3.35 zeigt exemplarische Messergebnisse von je einer PET 420 und PET 1000 Membran, gemessen vor und nach der Pfropfcopolymerisation.

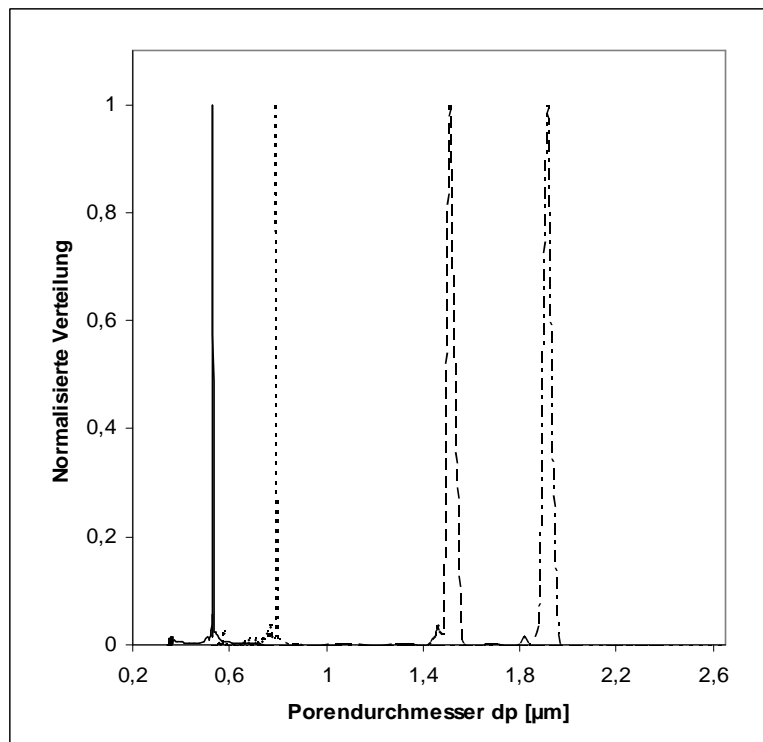


Abbildung 3.35: Normalisierte Porengrößenverteilung von zwei PET Membranproben mit und ohne PNIPAAm als Pfropfcopolymer: ····· = PET 420 mit Initiator (795 nm), — = 12,2 µg/cm² (531 nm) und ·-·-· = PET 1000 mit Initiator (1914 nm), - - - = 27,9 µg/cm² (1511 nm).

Abbildung 3.35 zeigt, dass es bei beiden Membranen nach der Pfropfcopolymerisation zu einer deutlichen Verschiebung des Verteilungsmaximums in Richtung kleinerer Porengrößen kommt, wobei die relative Breite des Signals hiervon unbeeinflusst blieb. Dies belegt, dass die Funktionalisierung gleichmäßig stattgefunden hat. Wurden PET 420 Membranen mit Funktionalisierungsgraden $> 17 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ gemessen, so reichte der resultierende Gasfluss bei Nutzung der 22 mm Messzelle nicht mehr aus, um eine korrekte Auswertung zu gewährleisten. Im Falle von PET 1000 konnten via Permporometrie selbst Proben mit den größten, im Rahmen dieser Arbeit erreichten trockenen Schichtdicken von bis zu $\sim 390 \text{ nm}$ gemessen werden (vgl. Abbildung 3.15). Weitere Daten in diesem Zusammenhang sind im Rahmen der Diskussion in Abschnitt 4.1.1 aufgeführt.

3.8 Bestimmung des Zetapotentials als Funktion des pH-Wertes von ausgewählten Membranen

Durch Bestimmung des transmembranen Strömungspotentials ausgewählter Membranen wurde deren spezifische Oberflächenladung in Abhängigkeit des pH-Wertes charakterisiert. Anhand von Gleichung 1.12 wurde hieraus das Zetapotential berechnet. Tabelle 3.6 sowie die Abbildungen 3.36a&b fassen die Daten der für diese Versuche synthetisierten und

gemessenen Membranen zusammen. Die Synthesebedingungen der Pfpfropfcopolymerisation in DMF wurden durch die Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2 erläutert.

Tabelle 3.6: Funktionalisierungsgrad der PET 400 (Proben 2 und 6-8) und PET 1000 (Proben 1 und 3-5) Membranen mit einfach sowie sequenziell synthetisierten Pfpfropfcopolymeren aus PNIPAAm und PAA zur Bestimmung des Zetapotentials bei variiertem pH-Wert. Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br.

Membran	Pfpfropfcopolymer / Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	
	Block I	Block II
1	PNIPAAm / 8,9	—
2	PAA / 0,7	—
3	PAA / 1,7	—
4	PNIPAAm / 9,5	PAA / 0,7
5	PNIPAAm / 8,4	PAA / 0,6
6	PAA / 0,7	PNIPAAm / 1,6
7	PAA / 0,3	PNIPAAm / 1,2
8	PAA / 0,3	PNIPAAm / 1,1

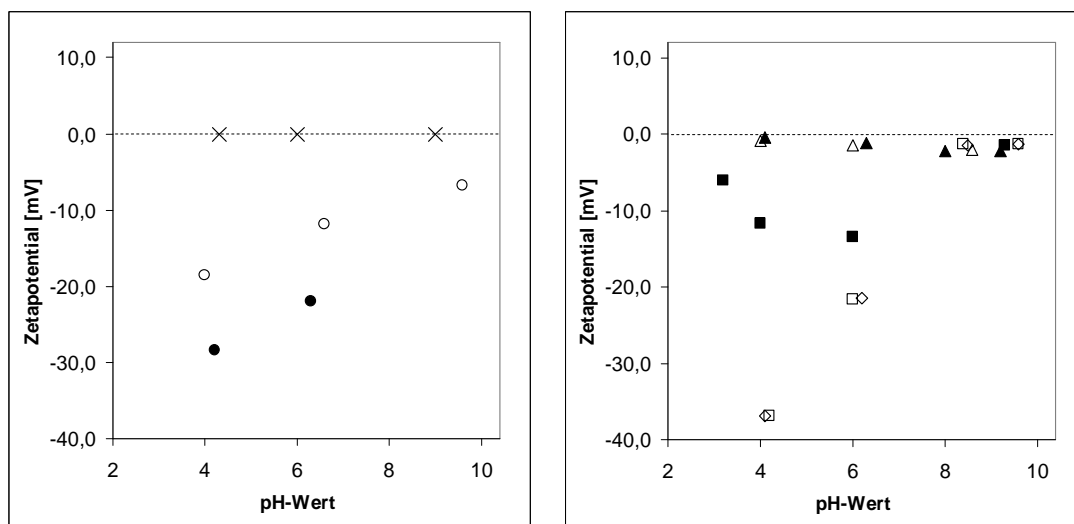


Abbildung 3.36a&b: Auftragung des Zetapotentials ausgewählter Membranen als Funktion des pH-Wertes. a (links), Proben: \times = 1, \circ = 2, \bullet = 3; b (rechts), Proben: Δ = 4, \blacktriangle = 5, \blacksquare = 6, \square = 7, \diamond = 8.

Das Zetapotential der PET-g-PNIPAAm Membran beträgt unabhängig vom pH-Wert Null, während die PET-g-PAA Proben stets ein deutlich negatives Potential zeigen^[13]. Wie Abbildung 3.36b dokumentiert, zeigen die PET-g-PNIPAAm Proben, auf welchen bedingt durch die zweite Pfpfropfung eine signifikante Menge von PAA fixiert wurde, über den

gesamten Bereich kaum mehr als -2 mV Potential. Proben mit der Pfropfungssequenz PET-g-PAA-b-PNIPAAm besitzen bei kleinem pH-Wert wie auch die PET-g-PAA Proben ein negatives Zetapotential, wobei ab einem pH-Wert > 7 weniger als -2 mV Potential gemessen werden konnten.

3.9 Funktionalisierung von laserstrukturierten Siliziumträgern mit PNIPAAm

Zum Studium des Wachstums von PNIPAAm Pfropfcopolymer auf Substraten in „nano skalierten“ Größenordnungen wurden laserstrukturierte und mit Aminogruppen funktionalisierte SAMs auf Siliziumträger nach Hartmann et al. hergestellt^[100-102]. Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit Mareike Mathieu aus dem Arbeitskreis von Nils Hartmann und Eckart Hasselbrink, Institut für Physikalische Chemie, Universität Duisburg-Essen, durchgeführt. Durch Umsetzung der Aminogruppen mit α -Br (100 mol %) wurde der für die nachfolgende Pfropfung notwendige Initiator auf der Oberfläche der Träger immobilisiert. Dieser Schritt wurde analog zu dem für die Membranen entwickelten Arbeitsablauf durchgeführt (vgl. 5.1.1.3). Abbildung 3.37 zeigt die via Rasterkraftmikroskopie ermittelte trockene Schichtdicke von gepfropftem PNIPAAm auf einem Siliziumträger als Funktion der Reaktionszeit mit 1,25 mol/L Monomerkonzentration. Der Träger wurde nach der Immobilisierung des Initiators strukturiert, um somit eine Dickenmessung des Pfropfcopolymers zu ermöglichen.

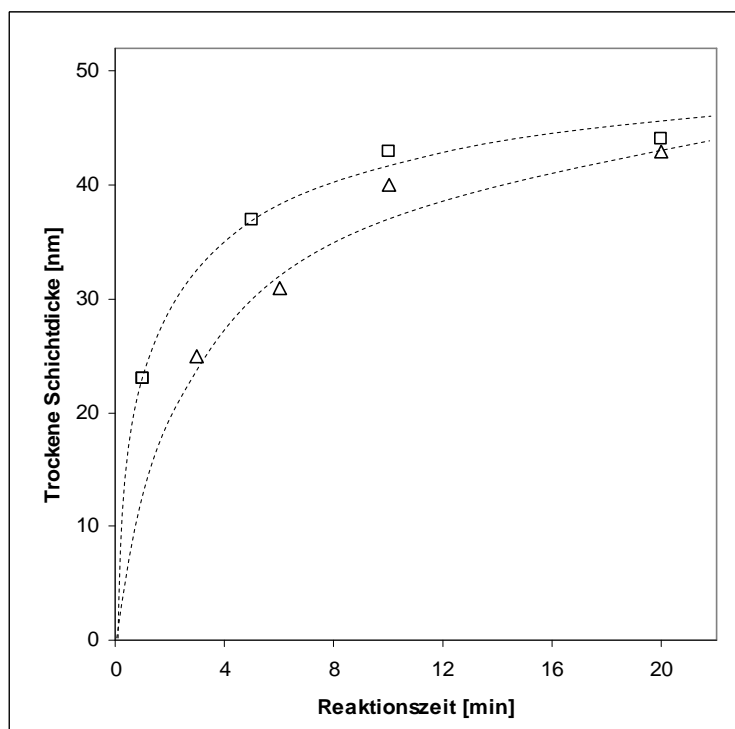


Abbildung 3.37: Trockene Schichtdicke von gepfropften PNIPAAm als Funktion der Reaktionszeit bei konstanter NIPAAm Konzentration in System A. $\Delta = 1,25 \text{ mol/L}$; $\square = \text{PET 420}$, Standardfunktionalisiert, 100 mol % $\alpha\text{-Br}$ mit 0,75 mol/L.

Zum Vergleich der vollkommen verschiedenen Charakterisierungsmethoden (Rasterkraftmikroskopie vs. Gravimetrie) und Substrate (PET vs. SAM) ist in Abbildung 3.37 zudem eine Referenzkurve der gravimetrisch ermittelten trockenen Schichtdicke von PNIPAAm auf PET aufgeführt. Die NIPAAm Konzentration betrug hierbei 0,75 mol/L; beide Substrate wurden aus System A gepfropft.

4 Diskussion

4.1 Analyse vom Einfluss der polymeranalogen Funktionalisierung auf die Morphologie der verwendeten Membranen

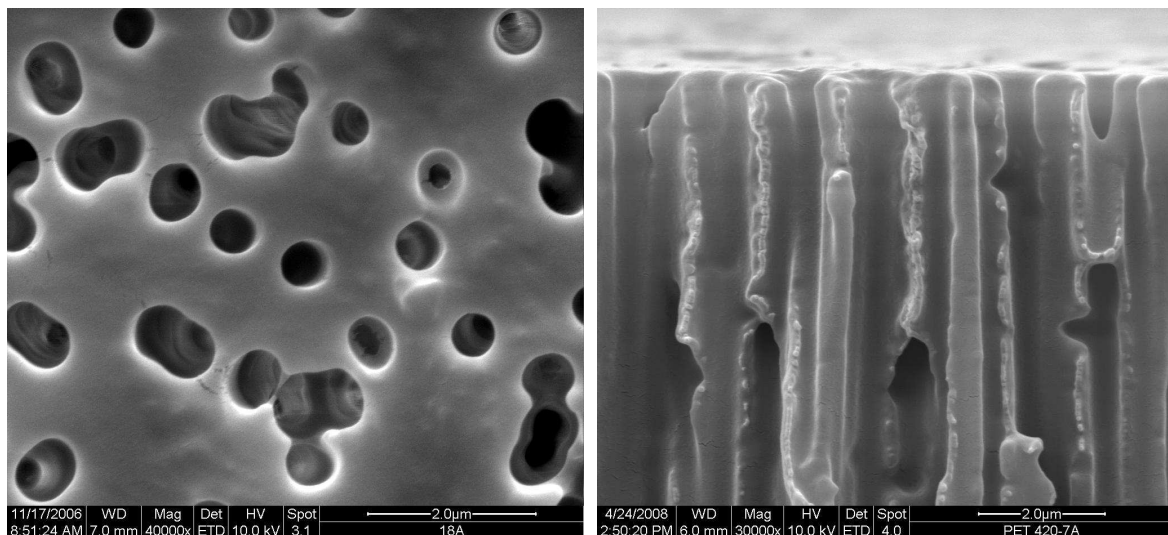
4.1.1 Porengrößenverteilung, Porenstruktur und Oberflächenbedeckung mit Pffropfcopolymer

Permporometrie vs. Rasterelektronenmikroskopie

Die angewendeten Festphasen Syntheseschritte an der gesamten zugänglichen Oberfläche der benutzten PET Membranen wurden für die vorliegende Arbeit mit dem Ziel entwickelt, die sehr enge Porenradienverteilung der Membranen in jedem Schritt der polymeranalogen Funktionalisierung bis hin zur Anbindung des Bromalkylinitiators zu erhalten^[12, 13]. Sowohl die Messergebnisse der Permporometrie („Liquid Displacement“ Methode) als auch Aufnahmen via Rasterelektronenmikroskopie, also zwei voneinander unabhängige Messmethoden, belegen den Erfolg der durchgeführten Schritte. Sie dokumentieren den für die Berechnung der spezifischen Oberfläche der Proben unabdingbaren Erhalt der einheitlichen, isozylindrischen Porenmorphologie der Membranen. Hierbei konnte weder bei Aufsichten noch im Querschnitt der Membranen eine signifikante Veränderung der Morphologie beim Vergleich der Basismembranen sowie jenem Material mit Bromalkylinitiator beobachtet werden. Die durch die oxidative Hydrolyse verursachte leichte Vergrößerung des Porendurchmessers im Falle der hier verwendeten Membrantypen PET 420 und PET 1000 kann durch eine vom Hersteller hervorgerufene „Überätzung“ der Membranen begründet sein. Somit wurde offenbar neben der beabsichtigten Oxidation im ersten Schritt der polymeranalogen Funktionalisierung ein Ablösen der obersten Schichten vom PET begünstigt. Diese beiden hier verwendeten Typen besaßen bereits als Basismaterial einen um ~12 % vergrößerten Porendurchmesser im Vergleich zu dem Wert, welcher in der Regel für diese Membranen vorgefunden wurde^[13], was ebenso durch Rasterkraftmikroskopie bestätigt wurde (vgl. 3.1.1).

Nach der Pffropfcopolymerisation zeigten die Proben in Messungen via Permporometrie selbst bei großen Funktionalisierungsgraden noch eine so enge Porengrößenverteilung, wie sie bei Membranen ohne Pffropfcopolymer zu finden war (vgl. 3.7). Hierbei konnten PET 100 Membranen mit Funktionalisierungsgraden von bis zu ~5 µg/cm² gemessen werden, im Falle von PET 420 lag diese Grenze bei ~12,5 µg/cm². Darüber hinaus war der anliegende Gasstrom im Permporometer aufgrund der sinkenden Porösität der Proben bei der

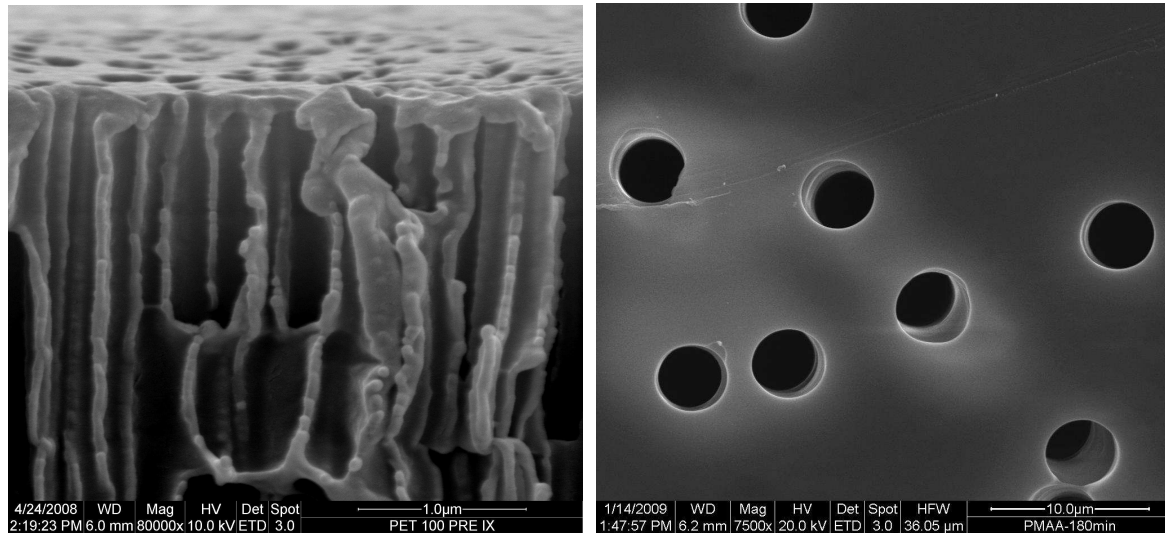
festgelegten Messfläche von $3,8 \text{ cm}^2$ zu gering, um eine Auswertung zu gewährleisten. Membranen mit größeren Poren konnten hingegen unabhängig von der Höhe des Funktionalisierungsgrades gemessen werden. PET 100 und PET 420 Membranen mit größeren Funktionalisierungsgraden als oben genannt, wurden via Rasterelektronenmikroskopie detaillierter untersucht. Dabei zeigte sich, dass PET 420 Membranen mit Funktionalisierungsgraden von $\sim 18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ über den gesamten Querschnitt der jeweiligen Probe, wie die Abbildungen 4.1a&b zeigen, gleichmäßig mit Pfropfcopolymer bedeckt war. Porendichte und Dicke der Membranen blieben somit unbeeinflusst. Diese Proben wurden mit der höchst möglichen NIPAAm Konzentration von $3,9 \text{ mol/L}$ in System A in 40 Minuten Reaktionszeit synthetisiert. Grundsätzliche Daten hierzu wurden bereits in den Ergebnissen in Abschnitt 3.1.1 aufgeführt.



Abbildungen 4.1a&b: Analyse von PET-g-PNIPAAm Membranen via Rasterelektronenmikroskop, wobei die Funktionalisierungsgrade beider Proben $\sim 18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ betrugen. a (links): PET 420, 40000fache Vergrößerung in Aufsicht; b (rechts): PET 420, 30000fache Vergrößerung im Querschnitt, oberflächennahe Aufnahme.

Im Gegensatz dazu bilden sich bei PET 100 bereits ab einer Monomerkonzentration von $\sim 0,3 \text{ mol/L}$ unter sonst gleichen Bedingungen deutlich erkennbare „Flaschenhälse“ sowie partiell verschlossene Poren. Bei Pfropfung mit $0,1 \text{ mol/L}$ NIPAAm bleibt dieser Effekt aus. Alem et al.^[14] funktionalisierten ebenfalls Kernspurenmembranen aus PET mit vergleichbar kleinen Porendurchmessern von 80 und 330 nm mit PNIPAAm, ebenfalls via ATRP, in einem wässrigen System. Die Gruppe stellte mittels Leitfähigkeitsmessungen (Ionenpermeabilität) unter- und oberhalb der LCST sowie AFM Analysen fest, dass die Membranen mit sinkendem Porendurchmesser im verstärkten Maße Porenverschluss für konvektiven Stofftransport zeigten. Die Membranen, gepfropft aus System A bei $0,3 \text{ mol/L}$ für 40

Minuten, zeigten bei beiden Messtemperaturen, gemessen mit hydrostatischen Druck (29 mbar), einen gerade noch feststellbaren Fluss. Die folgende Abbildung 4.2a zeigt den Querschnitt einer solchen Probe.



Abbildungen 4.2a&b: Analyse von mit Pfropfcopolymer funktionalisierten PET Membranen via Rasterelektronenmikroskop. a (links): PET 100 mit PNIPAAm, 80000fache Vergrößerung im Querschnitt ($7,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$); b (rechts): PET 5000 mit PMAA, 7500fache Vergrößerung in Draufsicht ($31 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Rasterelektronenmikroskopie vs. Gravimetrie

Werden vergleichend dazu Membranen mit erheblich größeren Poren funktionalisiert, bei welchen zudem aufgrund einer geringen Porendichte fast ausschließlich voneinander separierte Poren zu finden sind, so kann ein exakter visueller Vergleich zu gravimetrischen Daten erfolgen. Abbildung 4.2b zeigt eine mit PMAA funktionalisierte PET 5000 Membran. Anhand gravimetrischer Daten wurde unter Annahme einer Polymerdichte von $1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ nach 3 Stunden Reaktionszeit eine gravimetrische trockene Schichtdicke von 282 nm bestimmt; dies entspricht einem Funktionalisierungsgrad von $31 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die Auswertung von Abbildung 4.2b mit Hilfe der Software des Mikroskops lieferte einen Porendurchmesser von $4611 \pm 91 \text{ nm}$. Nach Subtraktion vom Porendurchmesser des Basismaterials / 2 ergibt sich somit eine trockene Schichtdicke von $\sim 218 \text{ nm}$. Tugulu et al.^[27] haben unter vergleichbaren Bedingungen Siliziumproben mit PMAA funktionalisiert. Die hierbei via Ellipsometrie ermittelte trockene Schichtdicke des Pfropfcopolymers betrug bei gleicher Reaktionszeit $\sim 275 \text{ nm}$, was in guter Näherung den hier gefundenen Daten entspricht und die Vergleichbarkeit der verschiedenen Methoden unterstützt.

Permporometrie vs. Gravimetrie

Im weiteren Verlauf der Betrachtungen wurde eine Reihe von permporometrisch bestimmten trockenen Schichtdicken von ausgewählten mit PNIPAAm funktionalisierten PET 420 und PET 1000 Membranen als Funktion des gravimetrisch bestimmten Funktionalisierungsgrades der entsprechenden Probe untersucht. Dieser Wert wurde hier, analog zu den mikroskopischen Daten, als Differenz der permporometrisch ermittelten Porendurchmesser der Proben mit und ohne Pfropfcopolymer / 2, berechnet. Als Referenzniveau diente hierzu, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, die lineare Beziehung Funktionalisierungsgrad \sim gravimetrisch ermittelter trockener Schichtdicke unter Annahme einer Dichte des trockenen Pfropfcopolymers von $1,1 \text{ g/cm}^3$ (vgl. 5.2.4).

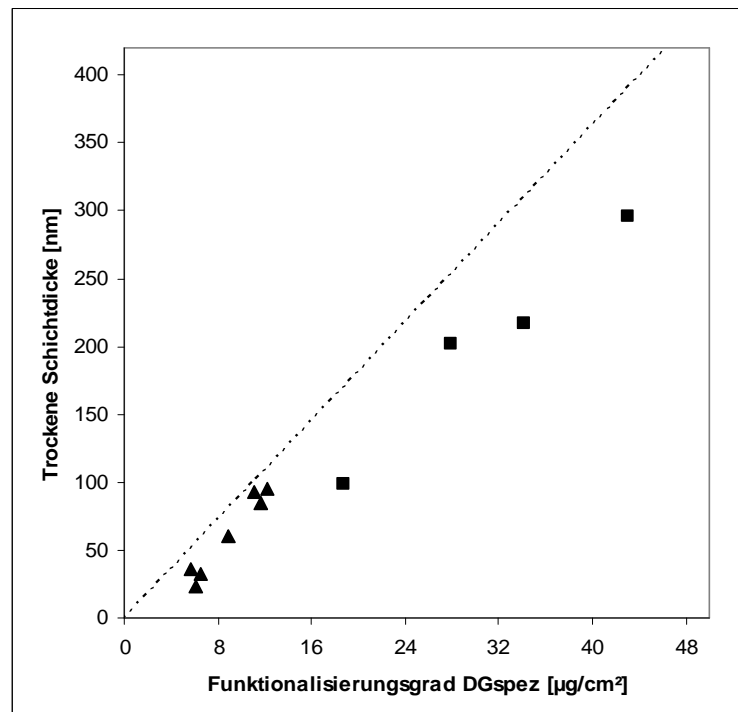


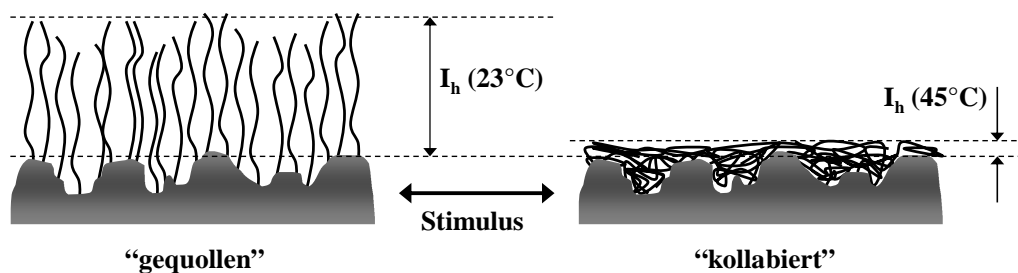
Abbildung 4.3: Trockene Schichtdicke des PNIPAAm Pfropfcopolymers als Funktion des gravimetrisch ermittelten Funktionalisierungsgrades. ▲ = PET 420, permporometrisch ermittelt; ■ = PET 1000, permporometrisch ermittelt. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhältnis von gravimetrisch bestimmtem Funktionalisierungsgrad und der daraus berechneten trockenen Schichtdicke unter Annahme einer PNIPAAm Dichte von $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Aus Abbildung 4.3 ist ersichtlich, dass die permporometrisch ermittelte trockene Schichtdicke stets kleiner ausfällt, als die anhand gravimetrischer Daten abgeschätzte trockene Schichtdicke. Untersuchungen von PET 420 Basismembranen via Rasterkraftmikroskopie ergaben, dass die äußere Oberfläche der Proben eine Rauigkeit von einigen 10 nm aufweist (vgl. Abbildung 3.3c). Weiterhin belegen Aufnahmen mit dem

Rasterelektronenmikroskop, dass die Oberfläche innerhalb der Poren, beispielsweise von PET 3000 im direkten visuellen Vergleich mit der äußeren Oberfläche noch deutlich rauer sein kann (vgl. Abbildung 3.2c)^[103]. Durch Messungen mit dem Permporometer wird lediglich die engste Stelle der zylindrischen Poren der Membranen erfasst ohne dabei die Abweichungen vom idealen Modellsystem, also etwa Vertiefungen oder Kavitäten im Inneren der Membranen, welche Pfpfocopolymer Platz bieten können, zu berücksichtigen^[13].

Flüssigkeitspermeabilität vs. Gravimetrie

Ebenso bei Messungen der Flüssigkeitspermeabilität von Membranen mit Pfpfocopolymer zeigte sich, dass das Pfpfocopolymer auch im nass kollabierten Zustand, wie durch Schema 4.1 verdeutlicht, die oben diskutierten „Vertiefungen“ ausfüllt und somit eine kleinere Schichtdicke als angenommen gemessen wird.



Schema 4.1: PNIPAAm Pfpfocopolymer, gequollen vs. kollabiert, auf der rauen Oberfläche der PET Membranen. Bei 45°C ($T > \text{LCST}$) besetzt ein signifikanter Teil des Polymers die Vertiefungen, welche anhand von Messungen via Flüssigkeitspermeabilität nicht erfasst werden können; bei 23°C ($T < \text{LCST}$) ist dieser Einfluss erheblich kleiner. I_h = Effektive hydrodynamische Schichtdicke.

Hierbei ergab sich im Falle von PNIPAAm in PET 400 und 420 bei Auftragung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke bei 45°C als Funktion der gravimetrischen trockenen Schichtdicke eine Steigung von ~0,9; bei PET 1000, 3000 und 5000 konnte ein Wert von ~0,6 festgestellt werden. Auch im gequollenen Zustand wurde in PET 1000 und steigenden Porengrößen im direkten Vergleich zu PET 420 eine kleinere Steigung erhalten (vgl. Abbildungen 3.18a&b). Aus diesem Grund wurden alle in dieser Arbeit angegebenen Schalteffekte durch Bildung des Quotienten der erhaltenen Steigungen bei 23°C und 45°C „normiert“. Diese Effekte wurden auch bei Membranen der entsprechenden Porengrößen beobachtet, die in vorangegangenen Arbeiten von Geismann et al. via Photografting mit PNIPAAm funktionalisiert wurden^[13].

4.1.2 Funktionalgruppendichte

Die PET Membranen besitzen aufgrund des Herstellungsprozesses bereits als Basismaterial eine signifikante Oberflächenkonzentration an Hydroxy- und Carboxylgruppen^[12, 14, 95]. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass die polymeranaloge Funktionalisierung, also oxidative Hydrolyse und anschließende Aminierung mit EtAm notwendig war, um den für die Pfropfcopolymerisation notwendigen Bromalkylinitiator in einer möglichst hohen Dichte auf dem Basispolymer einzuführen. In vorangegangenen Arbeiten war es zunächst nur möglich, Carboxylgruppen via reversibler Anlagerung des kationischen Farbstoffs Thioninacetat quantitativ zu bestimmen; die Oberflächenkonzentration der Hydroxygruppen konnte hierbei nur abgeschätzt werden^[12, 13]. Bruening et al.^[50] haben demonstriert, dass die terminalen Hydroxygruppen der Seitenketten von gepfropftem Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) durch Ringöffnungsreaktion von Bernsteinsäuranhydrid in Gegenwart von DMAP nahezu quantitativ in Carboxylgruppen überführt werden können. Der Umsatz bei diesen Reaktionen beträgt in der Regel ~95 %^[61]. Diese Derivatisierung der Hydroxygruppen wurde auf PET zum Zweck dieser Arbeit anstatt, wie von Bruening vorgeschlagen in DMF, erfolgreich in Acetonitril durchgeführt. Zunächst wurde die Oberflächenkonzentration an Carboxylgruppen bestimmt, gefolgt von der Derivatisierung und einer zweiten Bestimmung; die Differenz aus beiden Werten entspricht der vorliegenden Oberflächenkonzentration an Hydroxygruppen (vgl. Schema 3.1). Die initiale Oberflächenkonzentration der Carboxylgruppen wurde hier und in vorangegangenen Arbeiten mit 0,2 Gruppen / nm² ermittelt^[12]. Dies steht in Einklang mit Daten von Marchand et al.^[95], hierbei wurde durch Anlagerung von tritiummarkierten Aminosäuren an die aktivierten Säurefunktionalitäten auf der Oberfläche von Kernspurenmembranen aus PET ein vergleichbarer Wert erhalten. Die Eignung zur Bestimmung beider Gruppentypen mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode ist durch die Tatsache begründet, dass sich die Konzentration des angelagerten Farbstoffs im Falle der Basismembranen diverser Porengrößen nach der Derivatisierung nahezu verdoppelte. Bei den notwendigen Reaktionsbedingungen mit einer Temperatur von 55°C für 3 Stunden zeigte sich bei Vorversuchen in DMF, dass sich hierbei ein signifikanter Teil der zuvor eingeführten Funktionalschicht vom PET ungewollt ablöste. Die verwendeten Membranen sind bei Raumtemperatur gegen DMF jedoch erheblich stabiler. Die Degeneration konnte anhand einer abgeschwächten bzw. unveränderten Anlagerung von Thioninacetat nach der Umsetzung festgestellt werden. Oxidierte Proben lagerten nach der Derivatisierung in DMF ~23 % weniger Farbstoff an. In Acetonitril stieg der Wert im Gegensatz dazu um ~22 %, da

auch auf dieser Synthesestufe zahlreiche Hydroxygruppen vorhanden sind. Dies konnte durch die erfolgreiche ATRP auf oxidiertem PET gezeigt werden. Membranen mit Standardfunktionalisierung lagerten nach der Umsetzung in DMF dieselbe Farbstoffmenge an, während es in Acetonitril zu einer den Erwartungen entsprechenden, ~1,5-3fachen Erhöhung in Folge der durch die Aminierung mit EtAm generierten Hydroxygruppen kam. Es zeigte sich weiterhin, dass die Proben jeder beliebigen Synthesevariante nach der Reaktion die Anlagerung einer erhöhten Farbstoffmenge erlaubten. Somit wurden, ausgehend von den Basismembranen ausgewählter Porengrößen, umfangreiche Untersuchungen zur Quantifizierung beider oberflächenreaktiver Gruppen in jedem Schritt der polymeranalogen Funktionalisierung bis hin zur Proben mit Bromalkylinitiator durchgeführt (vgl. 3.1.2). Beim Vergleich der Summe der Oberflächenkonzentrationen beider Funktionalgruppen der oxidierten Membranen mit jenen, welche im nächsten Schritt aminiert wurden, sollte stets berücksichtigt werden, dass die Membranen in diesem Reaktionsschritt mit DMF in Berührung kommen. Hierbei kommt es zum irreversiblen Aufquellen vom Basismaterial^[104], was eine geringfügige Ablösung oberflächennaher Polymerketten zur Folge hat. Der nächste Schritt, die Veresterung mit α -Br, geht mit einer stark abgesenkten Oberflächenkonzentration der Hydroxygruppen einher, so dass ein nahezu quantitativer Umsatz mit dem Säurebromid angenommen werden kann. Die ebenso stark verkleinerte Konzentration an Carboxylgruppen kann mit dem großen Platzbedarf der Bromatome auf der Oberfläche erklärt werden, die Anlagerung des Thioninacetat wird hierbei unterdrückt. Die Membranen aller so charakterisierten Porengrößen enden jedoch nach der Aminierung mit 100 mol % EtAm bei ~1 Gruppe / nm², was der Oberflächenkonzentration eines „Self assembled monolayer“ (SAM) Modellsystems mit ~3-4 Gruppen / nm² am nächsten kommt^[28]. Daher wurden auf diese Weise präparierte Membranen bevorzugt für zahlreiche Experimente genutzt und darum in der vorliegenden Arbeit als Proben mit *Standardfunktionalisierung* bezeichnet. Würde man, wie es oftmals bei Untersuchungen von oberflächeninitiiert ATRP für Systeme mit hoher Initiatordichte gefunden wurde, von einem geringen Initiatornutzungsgrad von ~10 % ausgehen, so werden ausschließlich Pfropfcopolymere mit Bürstenstruktur erhalten^[10, 11, 46, 105].

4.1.3 Verhalten des Basispolymers bei Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA

Zur Hydrolyse der mit PtBA funktionalisierten Membranen wurde eine von Bruening et al. vorgeschlagene Vorschrift herangezogen^[31, 106]. Dabei handelt es sich um eine selektive Esterspaltung der *tert.*-Butylfunktionalitäten mit einer 1%igen Lösung von

Methylschwefelsäure in DCM. Diese Reaktion konnte in nur 15 Minuten bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden. Aufgrund der Empfindlichkeit des in dieser Arbeit benutzten Basispolymers PET gegen drastische Reaktionsbedingungen^[107-109], wie halogenierte Kohlenwasserstoffe (und Temperatureinfluss), wurden zunächst Versuche gemacht, die Hydrolyse in anderen Lösemitteln durchzuführen. Hierbei kamen denkbare Alternativen wie DMF, Aceton, Methanol sowie Gemische aus DMF und DCM mit jeweils 1 % Methylschwefelsäure zur Verwendung. Es zeigte sich jedoch, dass ausschließlich reines DCM unter den oben genannten Bedingungen zum Erfolg führte. Ein Erklärungsansatz hierzu liefert die Beurteilung der so genannten „Hansen-Löslichkeitsparameter“ der an diesen Versuchen beteiligten Pfcopolymere und Lösemittel. Hierzu können, wie Abbildung 4.4 zeigt, die Einflussfaktoren δH (Wasserstoffbrücken), δD (van der Waals Wechselwirkungen) und δP (Polarität) gegeneinander aufgetragen werden. Je kleiner der Abstand eines Punktes, welcher ein Polymer repräsentiert, von jenem eines betrachteten Lösemittels ist, desto ausgeprägter ist dessen Neigung in ihm zu quellen.

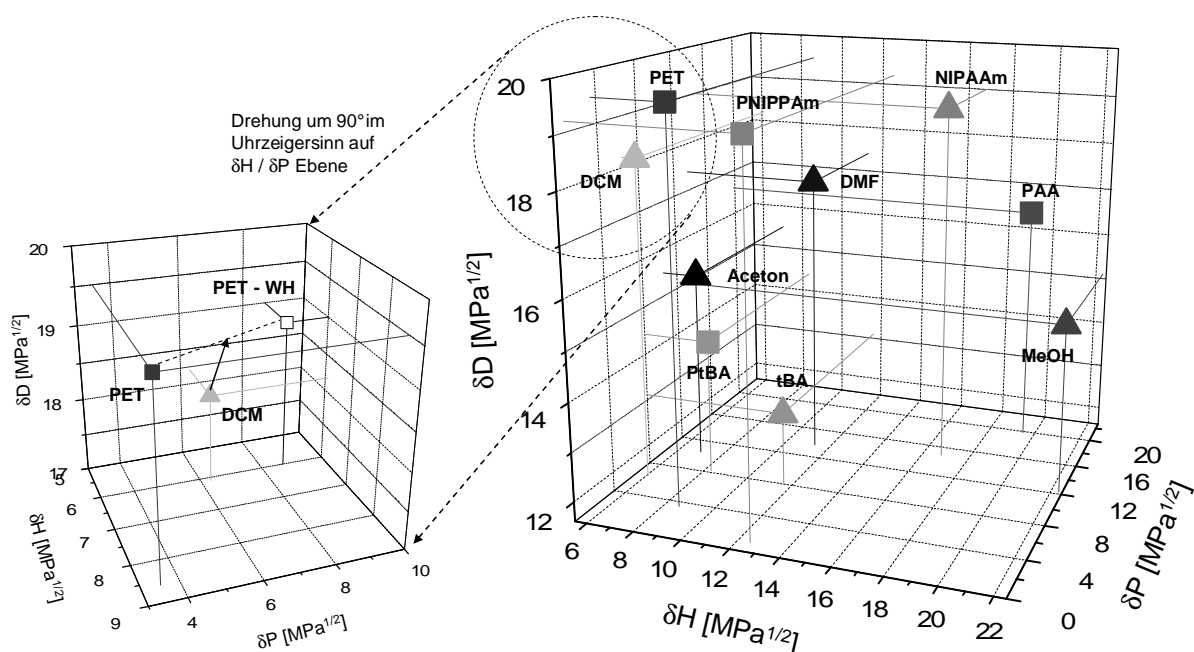


Abbildung 4.4: Auftragung der Hansen-Löslichkeitsparameter von DCM^[110], PET^[111], Aceton^[110], PtBA, tBA, PNIPAAm^[112], NIPAAm, DMF^[110], PAA und MeOH^[110] bei 25°C. Das kleinere der beiden Diagramme zeigt einen Ausschnitt mit einem zusätzlichen Punkt „PET-WH“ für eine Wiederholungseinheit von PET nach Knox et al.^[111]; vgl. hierzu Erklärung im Unterpunkt „Analyse des zusätzlichen Masseverlustes bei Hydrolyse von PtBA zu PAA“.

Die Hansen-Löslichkeitsparameter von PtBA, tBA, NIPAAm und PAA wurden nach einem numerischen Algorithmus, vorgeschlagen von Hoy et al.^[113], ausgerechnet.

Analyse vom Einfluss des Lösemittels auf die Hydrolyse

Wie Abbildung 4.4 zeigt, besitzt PtBA aufgrund der Abstände zu den Punkten der Lösemittel eine in der Reihenfolge Aceton > DMF ~ DCM > Methanol abnehmende Neigung in ihnen aufzuquellen. Demnach sollte Aceton im Vergleich zu DCM und DMF besser geeignet sein, um zunächst das PtBA Pfropfcopolymer zu lösen und den für die Hydrolyse notwendigen Transport der Methylschwefelsäure sowie den Abtransport des sich bildenden *tert.*-Butylalkohols durch Diffusion zu ermöglichen. Weiterhin liegt MeOH dagegen erheblich näher am Produktpolymer als alle anderen Lösemittel und weist eine vergleichsweise schlechte Affinität zu PtBA auf. Die Proben zeigten jedoch selbst bei Anhebung der Reaktionszeit von den durch Bruening vorgeschlagenen 15 Minuten auf 2 Stunden in Aceton keine Veränderung. Betrachtet man DMF vs. DCM, so ist der Abstand zu PtBA gleich; dieser Einfluss ist somit nur eine sekundäre Bedingung. Der entscheidende Grund für das Gelingen dieses Schrittes in DCM kann hierbei im größten Abstand des Punktes von DCM zum Punkt des erwünschten Produktpolymers PAA liegen. Ein quantitativer Vergleich der Affinität von PAA zu den getesteten Lösemitteln kann durch Gleichung 4.1 erfolgen, wobei ein Wert von $\overline{\Delta\delta} \leq 5$ für eine gute Löslichkeit des Polymers in dem verwendeten Lösemittel gilt^[113].

$$\overline{\Delta\delta} = \sqrt{(\delta D_p - \delta D_s)^2 + (\delta P_p - \delta P_s)^2 + (\delta H_p - \delta H_s)^2} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$\overline{\Delta\delta}$ = Löslichkeitskennzahl [MPa^{1/2}]

$\delta D_p, \delta P_p, \delta H_p$ = Hansen-Löslichkeitsparameter des Polymers [MPa^{1/2}]

$\delta D_s, \delta P_s, \delta H_s$ = Hansen-Löslichkeitsparameter des Lösemittels [MPa^{1/2}]

Es ergeben sich bei Anwendung von Gleichung 4.1 Zahlenwerte von: DCM = 19,1; Aceton = 15,7; DMF = 10,3 und MeOH = 8,2; jeweils in MPa^{1/2}. Der Wert für DCM zeigt die kleinste Affinität zum Produktpolymer PAA an. Durch Aggregieren der Polymerketten von PAA wird diese anscheinend nach ihrer Bildung in DCM am wirkungsvollsten aus dem Gleichgewicht der säurekatalysierten Esterspaltung entfernt. Die zwischen den Carboxylgruppen an den Polymerketten wirkenden inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken der PAA werden in DCM vergleichend zu Aceton oder DMF am wenigsten gestört.

Analyse des zusätzlichen Masseverlustes bei Hydrolyse von PtBA zu PAA

Zu den PET-g-PtBA Membranen wurden ebenfalls Proben mit Diblockpfropfcopolymeren, welche neben PtBA eine PNIPAAm Einheit beinhalteten, mit einer Lösung von 1 %

Methylschwefelsäure in DCM behandelt. Neben der qualitativen Beurteilung der PET-g-PtBA Membranen vor und nach der Hydrolyse mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (vgl. 3.6) wurden diese, sowie Proben mit Diblockpfropfcopolymeren auch quantitativ via Gravimetrie charakterisiert. Bei Hydrolyse von PtBA zu PAA beträgt der stöchiometrische Faktor infolge des Masseverlustes der abgespaltenen *tert.*-Butylgruppe 0,562. Bao et al. haben via Ellipsometrie und FTIR-Spektroskopie festgestellt, dass die Hydrolyse von PtBA zu PAA Pfropfcopolymer unter den oben beschriebenen Bedingungen auf Gold vollständig verläuft^[114]. Bei der Hydrolyse des PtBA Pfropfcopolymers auf PET als Substrat konnte via FTIR-Spektroskopie und gravimetrischer Messungen, mit im Folgenden diskutierter Korrektur, ebenfalls ein vollständiger Umsatz bestätigt werden. Es zeigte sich bei der gravimetrischen Analyse der hydrolysierten PET-g-PAA Membranen, dass es zu dem berechneten und auch tatsächlich festgestellten Masseverlust durch Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe zu einem zusätzlichen und vom Funktionalisierungsgrad unabhängigen Verlust kam. Dies entsprach im Falle von PET 100 und PET 420 Membranen gleichermaßen ~0,8 % vom Gesamtgewicht der Proben (vgl. 3.3.2). Das gleiche Resultat wurde bei Proben, welche nur mit Initiator versehen waren, bei der Behandlung in DCM ohne Methylschwefelsäure erzielt. Somit konnte ein Hydrolyseeinfluss der Methylschwefelsäure auf Esterbindungen des Basispolymers PET ausgeschlossen werden. Ein ähnliches Verhalten zu Proben mit PtBA wurde bei der Hydrolyse von PET-g-PtBA-b-PNIPAAm Membranen festgestellt. Hierbei betrug der vom Funktionalisierungsgrad unabhängige zusätzliche Masseverlust ~1,5 % des Probengewichtes (vgl. 3.5). Im Gegensatz dazu ergab sich bei der Hydrolyse von PET-g-PNIPAAm-mix-PtBA Membranen ein vom Funktionalisierungsgrad abhängiger zusätzlicher Masseverlust. Dieser entsprach jeweils abzüglich dem bei Proben ohne oder mit PtBA Pfropfcopolymer festgestellten ~0,8 % Gewichtsverlustes zusätzlich ~25 % des Anteils des PNIPAAm Pfropfcopolymers.

Offenbar zeigt die Reaktionslösung von tBA in DMF, im Gegensatz zu NIPAAm in DMF, eine stärkere Tendenz geringe Mengen oberflächennaher Kettenfragmente, welche auch Initiator tragen können, in einem frühen Stadium der Pfropfcopolymerisation abzulösen. Somit konnte es im weiteren Verlauf der Pfropfung nun zum Kettenwachstum an Initiatorstellen kommen, die an den entsprechenden PET-Ketten tiefer im Basispolymer verankert waren. Eine zumindest qualitative Erklärung kann anhand der Bewertung der Abstände der entsprechenden Punkte in Abbildung 4.4 im Vergleich zum PET gewonnen werden. Das anschließend bei der Hydrolyse verwendete DCM besitzt darüber hinaus,

verglichen mit einer Lösung von tBA in DMF, für PET noch erheblich bessere Lösungseigenschaften. Es ist anzumerken, dass das Basismaterial, aus dem die Membranen gefertigt sind, ein teilkristallines PET ist. Knox et al.^[111] ermittelten die Hansenparameter für eine Wiederholungseinheit von PET. Der sich hieraus ergebende Punkt liegt ebenfalls nahe an jenem für DCM (vgl. Abbildung 4.4). Verbindet man im Hansen-Diagramm die Punkte von PET mit dem Punkt einer Wiederholungseinheit, so würden auf dieser Linie liegende Punkte Eigenschaften kurzer Kettenfragmente repräsentieren; auf halber Wegstrecke der Linie wird der Abstand zu DCM im Vergleich zu den bekannten Werten halbiert. Bedingt durch die polymeranalogen Funktionalisierungen, beginnend mit der oxidativen Hydrolyse, sind in Oberflächenregionen zurückgebliebene kurze Ketten aus einigen Wiederholungseinheiten wahrscheinlich.

Weitere Analyse der Proben

Die hydrolysierten Proben zeigten nach Durchführung der Wasch- und Trocknungsprozedur, dass es zu einem geringfügigen „Einschrumpfen“ des Membranmaterials kam. Hierbei betrug der Durchmesserungsverlust ~4 %, was bei einer zuvor 25 mm messenden Probe in einer nur noch 24 mm großen, schaltfähigen Membran resultierte. Es war jedoch stets nach eingehender Prüfung ein korrekter und dichter Einbau der Proben in die Messzellen mit 25 mm Aufnahme gewährleistet. Auch bei permporometrischen Messungen konnte der Einfluss der Hydrolyse anhand einer Vergrößerung des Porendurchmessers festgestellt werden. Hierzu wurden PET 420 Membranen mit Initiator, die die polymeranalogue Funktionalisierung durchliefen, untersucht. Der Porendurchmesser vergrößerte sich in diesem Fall von 790 ± 17 nm (vgl. Tabelle 3.1) auf ~853 nm. Der Einfluss der Hydrolyse in DCM auf das Schaltverhalten der Proben ist in Abschnitt 4.4.3 diskutiert.

4.2 Entwicklung und Beurteilung der Reaktionsbedingungen für die polymeranalogue Funktionalisierung

Eines der Ziele im Rahmen der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von soliden Reaktionsbedingungen bis hin zur mit Bromalkylinitiator präparierten Membranen. Es sollte in diesem Zusammenhang anhand geeigneter polymeranaloger Funktionalisierung eine variable Einstellung der Pfropfdichte des via ATRP eingeführten Pfropfcopolymers ermöglicht werden. So wurde zum einen festgelegt, die Reaktionsbedingungen so einfach wie möglich zu gestalten und die Basismembranen durch direkte Umsetzung mit 100 mol % α -Br („ATRP aktivem“ Säurebromid) ohne jede andere Vorbehandlung für die Pfropfcopolymerisation zu präparieren; zum anderen wurden zur Variation der Pfropfdichte

umfangreiche Versuchsreihen mit Proben aus weiteren Schritten der polymeranalogen Funktionalisierung durchgeführt, um Zusammenhänge zwischen Präparationsschritt und Zusammensetzung der verwendeten Reaktionslösungen anhand der Eigenschaften der resultierenden Membranen zu evaluieren. Hierbei wurden, wie in den folgenden Unterpunkten beschrieben, Reaktionsbedingungen entwickelt, um das oben genannte Ziel zu erreichen. Zunächst wurden die Basismembranen zur Erhöhung der Dichte der oberflächenreaktiven Carboxylgruppen nach einem in vorangegangenen Arbeiten etablierten Verfahren in einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat in Wasser oxidiert^[12]. Ebenso die darauf folgende Aktivierung der durch die oxidative Hydrolyse erzeugten Carboxylgruppen mit 1-Hydroxytriazolhydrat und N,N'-Diisopropylcarbodiimid wurde in Anlehnung an diese Arbeiten beibehalten (vgl. 5.1.1).

Aminierung der aktivierten Carboxylgruppen

In den oben genannten vorangegangenen Arbeiten wurde die Aminierung mit Ethylendiamin in DMF durchgeführt, wobei die Lösung 0,33 mol/L Aminfunktionalitäten enthielt^[13]. Hier wurde die Umsetzung mit EtAm anstatt Ethylendiamin vorgezogen, da die so hergestellten Membranen mit terminalen Hydroxygruppen im Gegensatz jenen mit Aminogruppen fast unbegrenzt lange haltbar sind und es für die anschließende Veresterung mit dem Säurebromid vermutlich in diesem speziellen Zusammenhang keinen großen Unterschied macht, welche der beiden Gruppen auf der Oberfläche vorhanden ist. Die Konzentration vom EtAm zur Umsetzung der zuvor aktivierten Carboxylgruppen wurde mit 0,5 mol/L festgelegt. Ausgehend von dem Resultat, dass bei Aminierung mit 100 mol % EtAm die maximale Oberflächenkonzentration an Hydroxygruppen erzielt werden konnte (vgl. 4.1.2), wurde im nächsten Schritt versucht, das für die Umsetzung der aktivierten Carboxylgruppen verwendete EtAm mit PrAm zu verdünnen ($\Sigma c_{\text{Amin}} = 0,5 \text{ mol/L}$), bis hin zur ausschließlichen Umsetzung mit 0,5 mol/L PrAm. Beabsichtigt war somit, zunehmend alle der in Folge der oxidativen Hydrolyse erhaltenen Carboxylgruppen auf der zugänglichen Oberfläche mit einer Methylgruppe zu terminieren und auf diesem Weg die Anzahl bzw. Zugänglichkeit von noch vorhandenen Hydroxygruppen stark zu unterdrücken (vgl. 3.2.1.1). Wie die in Tabelle 3.3 aufgeführten Daten der Oberflächenkonzentrationen der Hydroxygruppen bei 100 mol % PrAm Membranen zeigen, konnte dies jedoch vergleichend mit den 100 mol % EtAm Membranen nur partiell (~40 %) erreicht werden. Analog zu diesem Ergebnis wurde bei den verschieden behandelten Membranen nach gleicher Weiterbehandlung mit Initiator und Pfpfcopolymerisation auch nur ~55 % des Funktionalisierungsgrades festgestellt. Als

Erklärung: Die Membranen wurden unmittelbar nach der oxidativen Hydrolyse zur Entfernung des anhaftenden Braunsteins mit verdünnter Salzsäure (6 mol/L) gewaschen. Somit finden Hydrolysereaktionen von oberflächennahen und intakten Esterbindungen statt, wobei die Freisetzung von neuen Hydroxygruppen unumgänglich ist.

Immobilisierung des Bromalkylinitiators

Im weiteren Verlauf der Entwicklungen galt es, eine für die PET Membranen geeignete Vorschrift zur Immobilisierung des Initiators zu etablieren. Es sind mittlerweile zahlreiche Arbeiten zur Einführung eines für die ATRP notwendigen Chlor- oder Bromalkylinitiators auf festen Substraten wie etwa Gold (mit SAM aus 11-Mercaptoundecanol) oder Cellulose via Veresterung der hierauf vorhandenen Hydroxygruppen mit dem entsprechenden Säurebromid des Initiators in der Literatur zu finden. Hierbei wird in den meisten Fällen Triethylamin als Katalysator eingesetzt, um den bei der Veresterung entstehenden Halogenwasserstoff, welcher zur ungewollten Spaltung der zuvor geknüpften Esterbindung führen kann, zu entfernen. Weiterhin kann DMAP in geringen Mengen (1/15 zu Triethylamin) für eine schnelle und quantitative Umsetzung der Hydroxygruppen zugesetzt werden^[73, 115]. Die von den Autoren angegebenen Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien, wie auch die Reaktionszeiten und Temperaturen variieren hierbei in einem weiten Bereich (10 mmol/L^[28]-0,5 mol/L^[14] Säurebromid; 2 Minuten^[114]-12 Stunden^[14, 62]; 0°C-Raumtemperatur). Primäres Problem für die in dieser Arbeit verwendeten Membranen aus PET sind jedoch die zur Veresterung auf den häufig diskutierten festen Substraten verwendeten Lösemittel. In Vorversuchen zeigten Basismembranen bei einem Kontakt mit Tetrahydrofuran oder DCM ab ~2 Stunden (vs. nur 15 Minuten für die Hydrolyse) eine schon mit bloßem Auge erkennbare Quellung; zudem blieb nach dem Verdampfen des Lösemittels ein trüber Polymerfilm in den benutzten Petrischalen zurück. Darum wurde nach einer geeigneten Alternative gesucht, welche das Basispolymer möglichst wenig schädigt, dem Säurebromid gegenüber chemisch inert ist und die Löslichkeit der Chemikalien in ausreichender Weise sicherstellt. Denkbare Alternativen wie Acetonitril, n-Hexan und DMF sind aufgrund ihrer Eigenschaften, welche durch Hansen-Löslichkeitsparameter charakterisiert werden können, für PET erheblich besser geeignet als DCM oder Tetrahydrofuran. Bei Raumtemperatur kommt es mit diesen Lösemitteln bei PET zu sehr geringer, bei DMF nur zu leichter Quellung. Methanol besitzt ebenfalls diese Eigenschaft, scheidet aber aus, da es bei Anwesenheit eines Säurebromides sofort zur Hydrolyse kommt. Die ersten Versuche wurden mit DMF durchgeführt, da es schon für die Aminierung im

vorangegangenen Reaktionsschritt benutzt wurde. Es kam jedoch bereits wenige Sekunden nach Zusetzen von α -Br in die Reaktionsmischung zu einer dunkelbraunen Färbung und einem merklichen Geruch nach Brom. Bei Versuchen in n-Hexan (und auch in Toluol) zeigte sich die Bildung eines weißen und voluminösen Niederschlags, der selbst bei großer Verdünnung der Reaktionslösung mit n-Hexan erhalten blieb.

Die durchgeführten Versuche in Acetonitril waren hingegen erfolgreich und führten nach Feststellung der geeigneten Konzentration vom α -Br sowie der optimalen Zusammensetzung des Katalysatorsystems zu konsistenten Ergebnissen nach durchgeführten Pfropfcopolymerisationen. Für diese Umsetzung wurden 2 Stunden Reaktionszeit festgelegt. Das Acetonitril wurde für alle Versuche zuvor durch Destillation von Borsäureanhydrid getrocknet. Abbildung 4.5 fasst im Zuge der oben diskutierten Zusammenhänge die Hansen-Löslichkeitsparameter der getesteten Lösemittel im Vergleich zum Basispolymer PET zusammen.

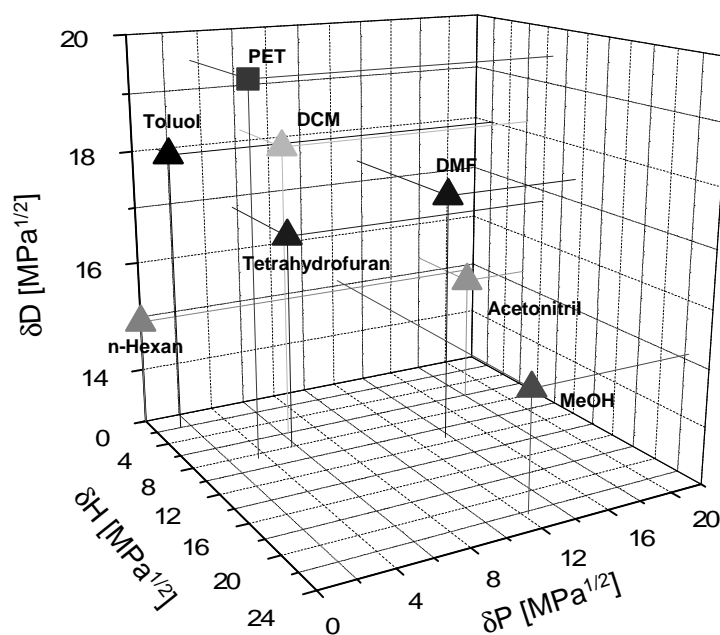


Abbildung 4.5: Auftragung der Hansen-Löslichkeitsparameter von n-Hexan^[110], Toluol^[110], DCM^[110], PET^[111], Tetrahydrofuran^[110], DMF^[110], Acetonitril^[110] und MeOH^[110] bei 25°C.

Das molare Verhältnis von α -Br, Triethylamin und DMAP wurde für die Umsetzung in Acetonitril mit [12]:[15]:[1] festgelegt. Eine Konzentration von 80 mmol/L α -Br erwies sich hierbei für die Präparation von Membranen mit maximaler Initiator-dichte als geeignet. Wurde im Vergleich dazu die Konzentration vom α -Br auf 0,5 mol/L angehoben, so fielen einige Minuten nach Reaktionsbeginn Kristalle aus und die Lösung wurde trübe. Hingegen

hatte eine um das 8fache verkleinerte Konzentration (10 mmol/L) zur Folge, dass die resultierenden Funktionalisierungsgrade der Proben nach der Pfpfocopolymerisation nicht reproduzierbar waren. Die Reaktionslösungen mit 80 mmol/L α -Br wurden somit zur Veresterung aller zugänglichen Hydroxygruppen bei Proben jedes Syntheseschrittes, einschließlich jener mit variiertem Aminierung, eingesetzt.

Wie im vorhergehenden Unterpunkt diskutiert, konnte es selbst bei ausschließlichem Einsatz von PrAm im Schritt der Aminierung, gefolgt von der Umsetzung mit α -Br, nicht ermöglicht werden, die Initiatorgruppendichte wirksam zu unterdrücken. Um die Grundlage für Pfpfocopolymere mit geringer Pfpfdichte zu schaffen, wurde dies im Schritt der Veresterung durchgeführt. Ausgehend von Membranen mit Standardfunktionalisierung, also maximaler Hydroxygruppendichte, wurde das α -Br schrittweise durch PrBr ersetzt. Hierbei kam es bei zunehmender Verdünnung des „ATRP aktiven“ Säurebromids α -Br mit dem „ATRP inaktiven“ PrBr zu dem erwünschten Ergebnis, so dass selbst bei Pfpfocopolymerisationen mit höchsten Monomerkonzentrationen sehr kleine Funktionalisierungsgrade erhalten wurden (vgl. 3.2.1.1). Bei Verwendung von 100 mol % PrBr konnte nach der ATRP kein Massenzuwachs der Proben festgestellt werden. Bei umfangreichen Versuchsreihen zeigte sich, dass die Gesamtkonzentration der konkurrierenden Säurebromide hierbei mit mindestens 160 mmol/L eingestellt werden musste, um reproduzierbare Resultate unter den experimentellen Bedingungen zu erzielen (vgl. 5.1.1.3). In Folge der Hydrolyseanfälligkeit der Säurebromide durch Wasser aus der unmittelbaren Umgebung musste, obwohl trockenes Acetonitril verwendet wurde, eine gewisse Grundkonzentration an Reagenz vorhanden sein. Somit wurde das bei fertig präparierter und homogenisierter Reaktionslösung gewünschte Verhältnis beider Säurebromide nicht zu stark verstellt. Ziel war die Entwicklung von Randbedingungen für diese Umsetzung, den Aufwand zu minimieren, aber dennoch zu einer robusten Methode zu gelangen. Anzumerken ist, dass bei Veresterung im Fall 100 mol % α -Br mit 80 mmol/L und 160 mmol/L gleiche Resultate erhalten wurden. Da jedoch zahlreiche vorangegangene Versuche mit 80 mmol/L α -Br durchgeführt wurden, wurde diese Konzentration für alle folgenden Versuche zur Synthese von Proben mit voller Initiatordichte so beibehalten.

Pfropfcopolymerisation in System A und System B

Die ersten Versuche zur Synthese von PNIPAAm Pfropfcopolymer wurden in einem von Plunkett et al. vorgeschlagenen Reaktionssystem durchgeführt^[8]. Dieses häufig verwendete System, bestehend aus MeOH & Wasser (7:3) als Lösemittel sowie PMDETA / CuBr als Katalysatorsystem, wird in dieser Arbeit als „System A“ bezeichnet.

Für die Pfropfcopolymerisation in System A wurde das Verhältnis von Monomer zu PMDETA und CuBr hierbei, wie von Plunkett vorgeschlagen, mit [120]:[3]:[1] gewählt. Bei Konzentrationen zwischen 2 und 3,9 mol/L NIPAAm war somit der Erhalt einer homogenen Reaktionslösung bei Raumtemperatur möglich. Es musste jedoch ab einer Monomerkonzentration von ≤ 1 mol/L eine Verdoppelung der Konzentration vom Ligand (PMDETA) im Verhältnis zum CuBr von 3 nach 6 vorgenommen werden, um ein vollständiges Auflösen vom CuBr zu ermöglichen. Bei einer NIPAAm Konzentration von 1,25 mol/L wurde das oben beschriebene Verhältnis darum im Mittel auf [120]:[4,5]:[1] festgelegt (vgl. 5.1.3.2). Hierbei war es möglich, gerade noch unter längerem Erwärmen der Lösung während der Präparation das CuBr mit 3 Teilen PMDETA aufzulösen. An dieser Stelle konnten somit beide Verhältnisse unter- und oberhalb von 4,5 Teilen eingestellt werden. Nach jeweils 40 Minuten Reaktionszeit mit 1,25 mol/L NIPAAm zeigten sich bei allen drei getesteten Verhältnissen gleiche Ergebnisse. In diesem Bereich ist stets ausreichend Ligand für beide Kupferspezies vorhanden^[116]. Für das in dieser Arbeit mit „System B“ bezeichnete Reaktionssystem in DMF wurde das Verhältnis von NIPAAm zum Katalysator zwecks Vergleichbarkeit in Anlehnung an System A angepasst, wobei hierbei analog zu Vorschlägen in der Literatur jedoch stets eine äquivalente Stoffmenge Ligand und Kupferhalogenid eingesetzt wurde. Das Verhältnis vom Monomer zu dem verwendeten Me₆TREN und CuCl wurde somit, auch beim weiter unten diskutierten Wechsel des Monomers von NIPAAm nach tBA, mit [120]:[1]:[1] festgelegt.

4.3 Apparative Optimierung der Messung der Permeabilität bei variiertem Porengröße

Die Berechnung des effektiven hydrodynamischen Porendurchmessers der Membranen mit und ohne Pfropfcopolymer wurde sowohl in dieser, als auch vorangegangenen Arbeiten mit Hilfe der Gleichung von Hagen-Poiseuille durchgeführt. Bisher wurden diese Membranen nur in den Porengrößen PET 400 und PET 1000 detaillierter untersucht, wobei die Anwendbarkeit der Charakterisierung via Flüssigkeitspermeabilität belegt werden konnte^[12, 13, 86]. Hierbei wurde angenommen, dass es ab PET 3000 aufgrund des kleiner werdenden

Verhältnisses von Membrandicke zu Porendurchmesser ($23\text{ }\mu\text{m} : 3,3\text{ }\mu\text{m}$) zu keinem laminaren Strömungsprofil beim Flüssigkeitsdurchtritt durch die Poren kommt^[86]. Zudem dominieren mit sinkendem Membranwiderstand bei Ansteigen der Porengröße auch Reibungsverluste innerhalb der Apparatur, welche bislang zur Messung der Permeabilität benutzt wurde^[86, 97]. Diese Apparatur wird in dieser Arbeit mit „Setup A“ bezeichnet (vgl. Abschnitt 5.2.2.1).

Es war durch Messung von PET 3000 und 5000 in einer dem gegenüber herkömmlich verwendeten Setup A optimierten Anordnung, bezeichnet als „Setup B“, mit erheblich kleineren Reibungsverlusten möglich, diese Membranen im Hinblick auf deren Flüssigkeitspermeabilität exakt zu charakterisieren. Abbildung 4.6 zeigt vergleichende Daten beider Setup`s bei Messung von Membranen variierte Porengröße unter Berücksichtigung der maximal möglichen Flüsse bei „Leermessung“ ohne Membranprobe.

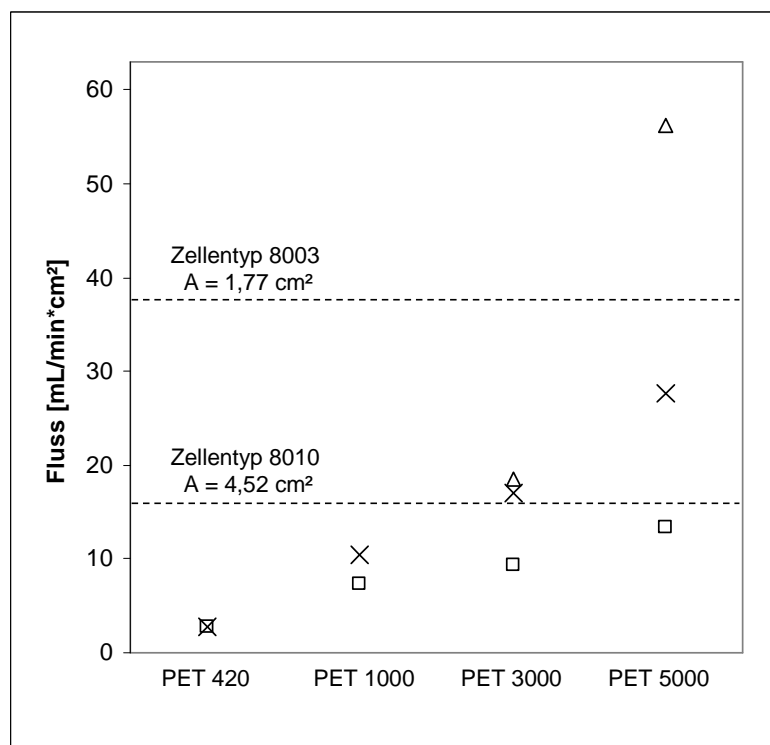


Abbildung 4.6: Auftragung vom Fluss bei Messung mit Reinstwasser bei 23°C und ~27 mbar hydrostatischem Druck als Funktion der variierten Poren- und Zellengröße. Messung in „Setup A“: □ = Zellentyp 8010 (A = 4,25 cm²), x = Zellentyp 8003 (A = 1,77 cm²), - - - - = maximale Flüsse bei Leermessung ohne Membran in Setup A; Messung in „Setup B“: Δ = Zellentypen 8010 & 8003.

Bei Verwendung der Zellentypen beider Größen in Setup B zeigt sich bei Messung aller Porengrößen ein vergleichbarer Fluss (Fehler $\leq 5\%$). Die Messpunkte für PET 420 und PET 1000 von Setup B sind nicht gezeigt, da diese Punkte in guter Näherung jenen von Setup A

entsprechen. In Setup A kommt es, wie Abbildung 4.6 zeigt, bereits beim Wechsel von der kleinen zur größeren Zelle bei PET 1000 zu einem nicht mehr der Fläche entsprechenden, rund 40 % kleinerem Fluss. Es ist anzumerken, dass es nicht nur durch die Vergrößerung der aktiven Messfläche (8003 \rightarrow 8010 mit \sim Faktor 2,6) zu einem größeren Fluss durch die Zelle kommt, sondern auch in Folge einer höheren Messtemperatur (23°C \rightarrow 45°C, \sim Faktor 1,6), bedingt durch die sinkende Viskosität der Messflüssigkeit. Hierbei ergibt sich für PET 1000, charakterisiert in der kleinen Zelle mit einer Kochsalzlösung (0,1 mol/L) bei 45°C im Gegensatz zur Vergrößerung der Zelle bei Raumtemperatur nur ein Fehler von ≤ 5 %. Der durch die erhöhte Messtemperatur ansteigende Fluss um den Faktor 1,6 entspricht an dieser Stelle gerade noch, verglichen zur Messung bei Raumtemperatur in der größeren Zelle, dem zu erwartenden Ergebnis. Würde aufgrund eines großen Strömungsverlustes in der Anordnung ein zu geringer Fluss festgestellt, so hätte dies eine Fehlerbehaftung aller weiteren Berechnungen zur Folge. Eine exakte Charakterisierung des Basismaterials bzw. der Funktionalschicht wäre somit nicht möglich.

Bei Messung von PET 3000 in Setup A (kleine Zelle) beträgt der Fehler im Vergleich zum verlustfreien Setup B bei Raumtemperatur schon ~ 8 %. Ab diesem Punkt steigt die Fehlerbehaftung der erhaltenen Flüsse in Setup A mit Vergrößerung der aktiven Messfläche bzw. Porengröße (oder der Temperatur) sprunghaft an. Die maximalen Flüsse bei Leermessung ohne Membran lagen in Setup B bei Raumtemperatur im Falle der großen Zelle bei 238 ml/min*cm², in der kleinen Zelle bei 610 ml/min*cm², respektive. Somit ist ein ausreichend großer Abstand zu den Messpunkten bis hin zu PET 5000 gegeben, weil die Membran den maßgeblichen Widerstand bei der Messung darstellt. Die Verwendbarkeitsgrenze von Setup B lässt sich bei Messung von PET 5000 mit der großen Zelle bei 45°C feststellen. Hierbei zeigt sich ein ~ 20 % kleinerer Fluss, als bedingt durch die sinkende Viskosität des Messmediums vorausberechnet. Aus diesem Grund wurde die Messung von mit PNIPAAm funktionalisierten PET 5000 Membranen mit der kleinen Zelle bei variierter Temperatur durchgeführt. Die Charakterisierung der Basismembranen konnten jedoch ohne weiteres mit der großen Zelle bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Es lässt sich somit formulieren, dass für die Messung von Membranen mit noch kleinerem Widerstand, wie *PET 10000*, eine weitere Optimierung des Setups im Hinblick auf einen weiter vergrößerten Auslass für die Messflüssigkeit unterhalb der Membran vorgenommen werden muss.

Die Eignung von Setup B für die Messung der Membranen mit großen Poren ist auch damit begründet, dass die erhaltenen Steigungen bei Analyse der effektiven hydrodynamischen Schichtdicken als Funktion der trockenen Schichtdicke von Proben mit PNIPAAm Pfropfcopolymer vergleichbare Werte ergaben, wie sie für Membranen mit kleineren Poren gefunden wurden. Diese Proben wurden unter gleichen Bedingungen funktionalisiert und mit Setup A charakterisiert (vgl. 3.2.2.1).

4.4 Synthese und Charakterisierung der Pfropfcopolymere

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Reaktionsbedingungen, welche eine kontrollierte Synthese der Pfropfcopolymere erlaubt. So erfolgte im Laufe der experimentellen Durchführung ein umfassendes „Screening“ durch ständiges Vergleichen der Eigenschaften der funktionalisierten PET Membranen mit der Zusammensetzung des zur Synthese benutzten Reaktionssystems. Die Bandbreite der Anforderungen in Anbetracht der unterschiedlichen Porengrößen der Membranen im Bereich von 170 bis ~5000 nm erforderte zudem optimal eingestellte Reaktionszeiten und Monomerkonzentrationen, um schaltfähige Membranen herstellen zu können, welche eine detaillierte Analyse der einzelnen Probe sowie einen Vergleich zwischen Membranen verschiedener Porengrößen gleicher Synthesebedingungen ermöglichten. War die erhaltene Schichtdicke zu klein, so konnte kein Schalteffekt bei Variation der Messbedingungen festgestellt werden. War hingegen die betrachtete Probe zu hoch funktionalisiert, so konnte nur eine Teilinformation gewonnen werden, da solche Membranen im gequollenen Zustand des Pfropfcopolymers keinen Fluss aufwiesen. Die in diesem Abschnitt diskutierten Daten veranschaulichen deutlich, wie sensibel sich das Zusammenwirken aller Parameter auf die Zeitabhängigkeit des Funktionalisierungsgrades und somit den „lebenden“ Charakter der Pfropfcopolymerisation auswirkt.

4.4.1 Initiierung und Wachstum bei Variation der Reaktionsbedingungen; eine vergleichende Analyse der Reaktivität der eingesetzten Monomere

PET-g-PNIPAAm – System A vs. System B

Die Wachstumsgeschwindigkeit des Pfropfcopolymers zeigte in System A, analog zu den Versuchen von Plunkett et al.^[8] auf Gold, im Falle der PET Membranen mit voranschreitender Reaktionszeit einen unterschiedlichen Trend. Nach einem schnellen Sprung zu Beginn der ATRP besaßen die Proben bereits 50 % des in 120 Minuten erreichbaren Funktionalisierungsgrades. Im Zeitbereich von ~10 bis 120 Minuten ging das zunächst schnelle Ansteigen in ein signifikant langsames, aber konstanteres Wachstum

über. In der Arbeit von Plunkett et al. sowie weiteren Studien anderer Gruppen^[3, 20] mit vergleichbaren Reaktionssystemen wurden analoge Beobachtungen gemacht. Matyjaszewski et al. dokumentierten erstmalig^[117, 118] detailliert, warum es bei der Synthese von Pfropfcopolymeren mit Reaktionssystemen, in denen bei Beginn der ATRP ausschließlich Kupfer(I) zugesetzt wird, zum schnellen Verlust der Kontrolle kommt. Bei Aktivierung eines Halogenalkylinitiators kommt es neben der Formierung eines Radikals, der aktiven Spezies (vgl. Abschnitt 1.1.4), zur Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II), welches sich durch Diffusion vom Ort der Entstehung entfernt und somit nicht mehr zur Deaktivierung des Prozesses zur Verfügung steht. Durch eine so hervorgerufene Überzahl an Radikalen und wachsenden Ketten gleich zu Beginn der ATRP kommt es zu Behinderungen und zahlreichen Abbruchreaktionen, wobei sich die Anzahl der verbleibenden „lebendigen Kettenenden“ reduziert; zudem reichert sich Kupfer(II) im weiteren Verlauf in der Lösung an und das Wachstum der Ketten erfolgt bedingt durch beide Effekte kontrollierter und zugleich langsamer. Dieser Effekt wird, oftmals bei der ATRP in Lösung, als „Persistent Radical Effect“ bezeichnet^[20, 21].

Plunkett et al.^[8] führten die Synthesen des Pfropfcopolymers mit einer Monomerkonzentration von 2 und 3,9 mol/L auf SAM funktionalisierten Goldsubstraten durch und erhielten nach 40 Minuten Reaktionszeit ~140 nm bei 3,9 mol/L NIPAAm und ~40 nm bei 2 mol/L NIPAAm. Bei einer Übertragung dieser Vorschrift auf PET, erste Experimente wurden mit PET 420 durchgeführt, stellte sich ein vergleichbares Resultat im Hinblick auf die erreichte trockene Schichtdicke heraus. Bei der Verwendung von Membranen mit maximaler Initiator-dichte (vgl. 3.1.2) konnten nach derselben Reaktionszeit ~165 nm bei 3,9 mol/L NIPAAm und ~105 nm bei 2 mol/L NIPAAm festgestellt werden. Nicht nur die verwendeten Substrate waren unterschiedlich (SAM^[8] vs. Polymer und planar vs. porös), sondern auch die Charakterisierungsmethoden (Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie^[8] vs. Gravimetrie). Eine analoge Vergleichbarkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit auch bei der Funktionalisierung von SAMs auf Siliziumsubstraten vs. PET beobachtet (vgl. 3.9). Da unter diesen Reaktionsbedingungen eine im Verhältnis zum Porendurchmesser der PET 420 Membranen relativ große trockene Schichtdicke erzielt werden konnte, wurde die NIPAAm Konzentration bei PET 420 schrittweise bis auf 0,25 mol/L herabgesenkt. Hierbei wurden in Folge der kleineren Monomerkonzentration kleinere trockene Schichtdicken erhalten. Die Kurvenform (Funktionalisierungsgrad vs.

Reaktionszeit) blieb bei der ATRP mit 0,75 mol/L sowie im Vergleich zu den Daten von Plunkett et al. (2 und 3,9 mol/L NIPAAm) unverändert.

Bei Pfropfcopolymerisation von NIPAAm in DMF als Lösemittel mit Me₆TREN / CuCl als Katalysator, bezeichnet als „System B“, zeigt sich ein im Vergleich zu System A vollkommen anderes Verhalten. Der für System A charakteristische Sprung in den ersten Minuten bleibt bei der ATRP in System B aus; an Stelle dessen zeigt sich von Beginn an ein mehr oder weniger linearer Anstieg des Funktionalisierungsgrades mit der Reaktionszeit. Die folgende Abbildung 4.7 zeigt eine direkte Gegenüberstellung des Verlaufs beider Reaktionssysteme sowie Ergebnisse bei Pfropfung aus System A mit 17 mol % Kupfer(II) Zusatz.

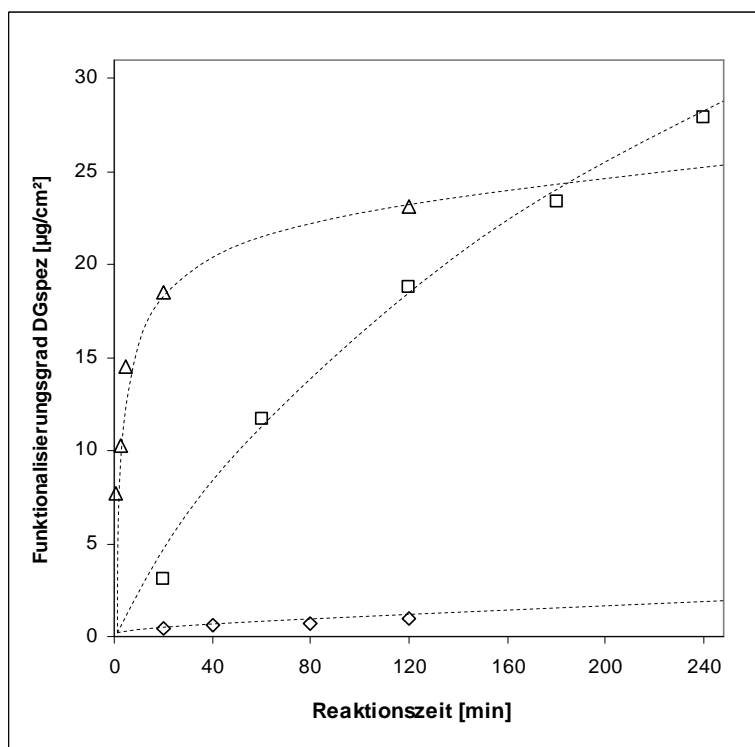


Abbildung 4.7: Funktionalisierungsgrad für gepfropftes PNIPAAm auf PET als Funktion der Reaktionszeit mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. Δ = PET 1000, System A, 2,6 mol/L NIPAAm (vgl. Abbildung 3.8); \square = PET 1000, System B, 4,25 mol/L NIPAAm (vgl. Abbildung 3.11); \diamond = PET 420, System A mit 17% CuBr₂, 3,9 mol/L NIPAAm (vgl. Abbildung 3.5).

Masci et al.^[32] publizierten erstmalig diesen Vorschlag zur kontrollierten ATRP von NIPAAm in DMF. Andere Gruppen haben dieses Reaktionssystem ebenfalls erfolgreich für die kontrollierte Funktionalisierung von Glasträgern^[52] und porösen Quarzkügelchen^[53] angewendet.

Wie bereits in Abschnitt 1.1.4 erläutert, ist der „lebende“ Charakter einer ATRP damit begründet, dass das Gleichgewicht der Reaktion stets sehr weit auf der Seite der „schlafenden“ Spezies liegt. Somit muss die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung erheblich größer (\sim Faktor 10^7) sein, als jene der Aktivierung. Bei der Synthese in System A muss aufgrund des Lösemittels, bestehend aus Methanol & Wasser, ein weiterer Aspekt bedacht werden. Allgemein kommt es bei der Initiierung zu einem Elektronenübertrag vom Kupfer(I) Komplex auf die Halogen-Kohlenstoffbindung, worauf das entstehende Halogenanion an den entstandenen Kupfer(II) Komplex gebunden wird. In wässrigen Lösemitteln kommt es aufgrund der effektiven Solvatisierung des Halogenanions zur Dissoziation des Kupfer(II) Komplexes, wodurch die Rückreaktion und somit das Abfangen eines entstandenen Radikals an einem Kettenende erschwert wird^[119]. Beim Vergleich eines polaren Lösemittels wie Acetonitril (oder DMF) mit einem wässrigen Lösemittel ist dieser Effekt so stark, dass das Gleichgewicht bei Abwesenheit von Wasser, unabhängig von dem verwendeten Ligand (PMDETA, Bipy oder Me_6TREN), um ~ 5 Größenordnungen weiter auf der Seite des undissoziierten und somit intakten Kupfer(II) Komplexes liegt^[21].

Zum einen ist in System B kein Wasser vorhanden, zum anderen disproportioniert das bei der Präparation der Reaktionslösung zugegebene CuCl mit Me_6TREN ^[120]. Das hierbei entstehende Kupfer(II) sorgt für eine zuverlässige Kontrolle der Pfcopolymerisation. Wird hingegen in System A ein Teil (17 mol %) vom Kupfer(I) gegen Kupfer(II) ersetzt, führt dies im Hinblick auf die Kurvenform zu einem ähnlichen Verhalten, wie es in System B zu finden ist. Die so zu Beginn der Pfcopolymerisation zugegebene Menge an Kupfer(II) führt trotz der oben diskutierten Wirkung des Wassers zu einem ausreichend kontrollierten Wachstum. Der erhaltene Funktionalisierungsgrad ist hierbei jedoch ~ 20 mal kleiner, obwohl die Monomerkonzentration mit 3,9 mol/L ebenfalls sehr hoch eingestellt wurde. Anhand dieses Beispiels lässt sich die hohe Aktivität von Me_6TREN im Vergleich zu PMDETA veranschaulichen. Tang et al.^[121] führten Untersuchungen zur Aktivität zahlreicher gängiger Liganden in Acetonitril durch. Hierbei wurde für die Aktivierung der ATRP für PMDETA eine Geschwindigkeitskonstante von $2,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt, für Me_6TREN betrug der Wert $450 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; wobei Me_6TREN zu den aktivsten bis heute bekannten Liganden zählt^[21, 121, 122]. Es ist somit ein sensibles Wechselspiel aller Einflüsse, welches zu einem kontrollierten und zugleich schnellen Wachstum führt. Die Kombination der schnellen Aktivierung von Me_6TREN und einer schnellen Deaktivierung durch verfügbaren Kupfer(II) Komplex ist der Schlüssel für das in Abbildung 4.7 verdeutlichte Resultat. Die Synthese der

Pfropfcopolymere in System B ermöglicht ein kontrolliertes und gleichmäßiges Wachstum des Pfropfcopolymers, sodass über die gesamte Länge der Polymerketten (angezeigt durch die lineare Steigung) eine homogene Struktur vorliegt. Das verwendete Lösemittel DMF bringt zudem Eigenschaften mit, um ebenso weitaus weniger hydrophile Monomere und deren Polymere lösen zu können. Somit ist unter diesen Bedingungen, wie im letzten Unterpunkt dieses Abschnittes diskutiert, ein detaillierter Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Monomere im selben System möglich. Weiterhin wird hiermit die Option zur Synthese von Kombinationen beider Polymere, so genannter Diblockpfropfcopolymere, auf dem Basispolymer PET möglich.

PET-g-PNIPAAm – Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen

Es wurden in Form eines „Screenings“ einige Versuche unternommen, ein wässriges System für die ATRP von NIPAAm zu finden, welches eine verbesserte Kontrolle des Wachstums vom Pfropfcopolymer zeigt, als es bei System A vorgefunden wurde (vgl. 3.2.1.2). Wird das in System A üblicherweise eingesetzte PMDETA gegen Me₆TREN aufgetauscht, so führt die schnellere Aktivierung^[21, 121] im Vergleich zu System A nur zu ~50 % des Funktionalisierungsgrads bei prinzipiell unverändertem Verhalten. Wurde der Katalysator PMDETA / CuBr in Wasser & Methanol durch die Kombinationen PMDETA / CuCl oder Me₆TREN / CuCl ersetzt, so führte diese Maßnahme zusätzlich zu weiter verkleinerten Funktionalisierungsgraden. Bei der Reaktion in Wasser ohne Kupfer(II) relativiert sich hierbei jedoch der Einfluss der unterschiedlichen Halogenatome. Die größere Bindungsstärke der Chlor-Kohlenstoffbindung resultiert im Vergleich zur Brom-Kohlenstoffbindung zu einer kleineren Reaktivität der Systeme (R-Cl vs. R-Br ~20fach langsamer), gemessen von Tang et al. in Acetonitril^[123]. Weiterhin wurde beim Austausch des Lösemittelgemisches Methanol & Wasser (7:3) mit PMDETA / CuBr gegen DMF & Wasser (7:3) aufgrund des dominierenden Einflusses des Wassers keine Abweichung festgestellt. Versuche in reinem DMF als Lösemittel mit PMDETA / CuBr zeigten ein um das 6fach verkleinerten Funktionalisierungsgrad, bedingt durch die Abwesenheit von Wasser.

In System B wurde aufgrund der schon idealen Bedingungen für NIPAAm nur eine Variation, die Nutzung von CuBr anstatt CuCl im Katalysator, durchgeführt. Auf der Oberfläche der Membranen befindet sich bei allen Experimenten in dieser Arbeit zunächst in Folge der Veresterung mit α -Br ein Bromatom als Initiator. Wird die ATRP in System B durchgeführt, so sitzt am Ende der Polymerketten aufgrund des genutzten Katalysators

Me₆TREN / CuCl nach dem Stoppen der ATRP stets ein Chloratom. Durch Einsatz von CuBr können somit Kettenenden erhalten werden, welche mit Brom terminiert sind, wodurch die Reinitiiierung mit dem reaktiveren Monomer tBA durch einen so genannten „Halogenaustausch“ zur Synthese eines zweiten „Blocks“ ermöglicht wird (vgl. 4.4.2)^[21]. Beim Vergleich von Abbildung 3.13 zeigt sich jedoch im Gegensatz zum Verlauf in den Abbildung 3.11 trotz Pfropfung mit 4,25 mol/L NIPAAm, dass es mit CuBr nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten zum Absterben der aktiven Kettenenden kommt. Das Anwachsen des Funktionalisierungsgrades ist aber bis zu diesem Zeitpunkt mit jenem, welcher im Falle von CuCl erhalten wurde, vergleichbar.

Synthese von PET-g-PAA via PET-g-PtBA / Synthese von PET-g-PtBMA

Die Polymerisation von Monomeren mit einer Carboxylgruppe in direkter Nachbarschaft zur reaktiven Vinylgruppe, wie es bei Acrylsäure oder Methacrylsäure der Fall ist, bereitet via ATRP Probleme und ist nicht ohne weiteres durchführbar (vgl. Schema 1.5)^[27-29]. Der für die ATRP notwendige Katalysator, bestehend aus Ligand und Kupferhalogenid, wird hierbei durch die Anwesenheit der betreffenden Säurefunktionalität des Monomers durch Bildung eines starken Komplexes deaktiviert und steht somit nicht mehr zur Verfügung. Um jedoch die Synthese von PET-g-PAA Membranen zu ermöglichen, können nun zwei mögliche Wege eingeschlagen werden. Die Acrylsäure kann als tBA „geschützt“ polymerisiert werden (vgl. 3.3.2), oder die ATRP von Acrylsäure ist Form ihres Natriumsalzes^[29] bzw. durch Polymerisation des Salzes in hochkonzentrierter Kochsalzlösung möglich^[28]. Letztere Maßnahmen sind jedoch nicht für die eigentlich beabsichtigte Synthese von Diblockpfropfcopolymeren mit PNIPAAm Block geeignet, da das PNIPAAm hierbei, bedingt durch ein „Aussalzen“ bei sehr hohen Salzkonzentrationen (z. B. 2 mol/L), nicht quillt.

Somit galt es im nächsten Schritt die Polymerisation von tBA in System B zu testen. Hierbei zeigte sich, dass das Wachstum vom PtBA Pfropfcopolymer in System B zwar ebenfalls kontrolliert verläuft, aber im Vergleich zu PNIPAAm ~60 % langsamer, obwohl tBA reaktiver ist als NIPAAm. Dieser Trend setzt sich fort, wenn zu einem noch reaktiveren Monomeren wie tBMA gegriffen wird. Hierbei kam es in System jedoch schon nach 20 Minuten zu einem Verlust der Kontrolle. Abbildung 4.8 fasst das Wachstumsverhalten der beiden in System B getesteten Monomere NIPAAm und tBA vergleichend zusammen.

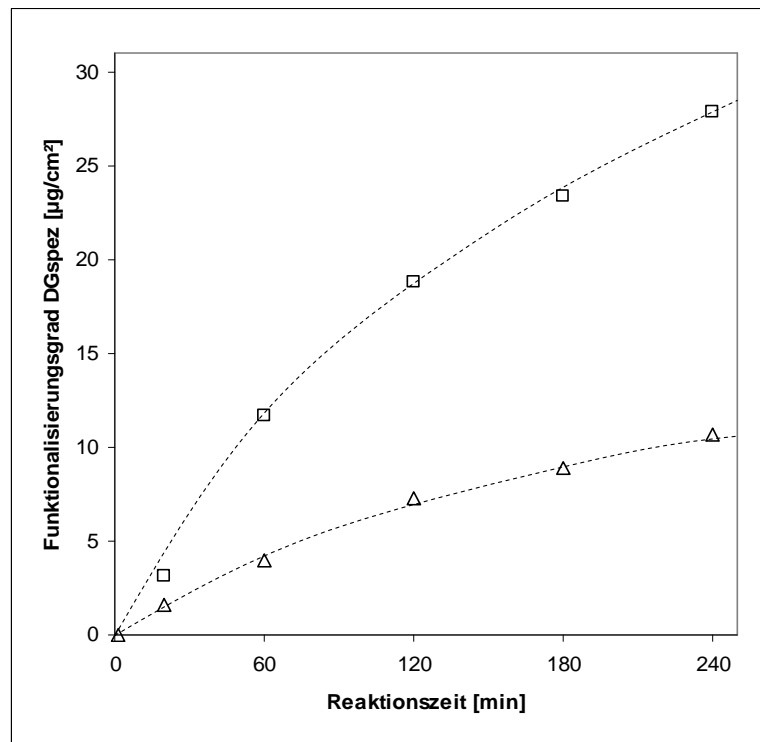


Abbildung 4.8: Funktionalisierungsgrad des Pfropfcopolymers auf PET als Funktion der Reaktionszeit mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. Δ = PET 420, 2 / 4,25 mol/L tBA (vgl. Abbildung 3.22); \square = PET 1000, 4,25 mol/L NIPAAm (vgl. Abbildung 3.11).

Kizhakkedathu et al.^[10, 11] haben gezeigt, dass es bei der ATRP von Monomeren mit steigender Reaktivität unter vergleichbaren Bedingungen zu einer sinkenden Pfropfdichte kommt. Die Gruppe hat nachgewiesen, dass das im Vergleich zu NIPAAm reaktionsträgere N,N-Dimethylacrylamid auf Latexoberflächen eine deutlich höhere Pfropfdichte (~8fach kleiner) einführt. Hier wachsen aufgrund der höheren Reaktivität von tBA weniger Ketten pro Fläche (Reaktivität: Methacrylate > Acrylate > Acrylamide > N-Substituierte Acrylamide)^[21]. Das Anwachsen des Funktionalisierungsgrades zeigte bei der ATRP von tBA in System B im Gegensatz zu NIPAAm im Bereich von 2 bis 4,25 mol/L tBA keine Abhängigkeit von der Monomerkonzentration. Offenbar liegt die Ursache für dieses Resultat in der im Vergleich zu NIPAAm erheblich höheren Reaktivität von tBA. Dies hat zur Folge, dass es schon bei der Initiierung vermehrt zu Rekombination kommt und dass selbst eine erhöhte Monomerkonzentration diesen Effekt nicht unterdrücken kann; das weitere Wachstum der verbleibenden Ketten ist dann nicht von der Monomerkonzentration abhängig, da die Diffusion im Vergleich zur Wachstumsrate selbst bei 2 mol/L ausreichend schnell ist und somit stets genug Monomer liefert. Weiterhin kann die höhere Wachstumsrate von tBA an dieser Stelle die geringere Pfropfdichte nicht kompensieren; dieser Umstand führt zu der hier festgestellten geringeren trockenen Schichtdicke des resultierenden PtBA

Pfropfcopolymers in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Bao et. al.^[114] verglichen das Wachstum von tBA mit dem des erheblich reaktiveren Methylmethacrylats in einem Lösemittelgemisch aus DMF & Anisol (1:1) auf Goldträgern, wobei ein analoges Verhalten zu dem oben beschriebenen Zusammenhang (NIPAAm vs. tBA) beobachtet wurde. Die resultierende Schichtdicke vom PtBA war in diesem Falle bei gleichen Reaktionsbedingungen ~4fach größer als jene des Polymethylmethacrylats. Die dabei erreichte Schichtdicke des PtBA Pfropfcopolymers auf dem Gold überstieg jedoch in jener Arbeit die in System B erhaltene Schichtdicke auf den PET Membranen nach 120 Minuten Reaktionszeit um das ~5fache (PET mit ~65 nm in System B vs. Goldträger mit ~330 nm). Die ATRP wurde von Bao et al. jedoch bei 50°C durchgeführt, was unter dem Einfluss des verwendeten Lösemittelgemisches für das PET von eklatantem Nachteil wäre. Als weiteres Defizit wäre aufzuführen, dass das Wachstum für tBA unter den Bedingungen, wie sie von Bao et al. angewandt wurden, verglichen mit System B bei Raumtemperatur, nicht kontrolliert war. In einer anderen Arbeit wurde ein System für die sehr kontrollierte ATRP von Methylmethacrylat aus Methanol & Wasser (4:1) mit einem Bipy / CuBr System bei Raumtemperatur auf Gold vorgeschlagen^[46]. Die erhaltene Schichtdicke des Pfropfcopolymers betrug nach 4 Stunden Reaktionszeit ~30 nm. Diese Pfropfung kann mit tBA unter diesen Bedingungen aber nicht durchgeführt werden, da tBA in diesem Lösemittelgemisch nicht in ausreichender Konzentration löslich ist. Das in der vorliegenden Arbeit getestete System B zur ATRP von tBA führt in nur 4 Stunden, mit ebenfalls guter Kontrolle, zu immerhin ~100 nm trockener Schichtdicke, was somit im Hinblick auf die Eigenschaften des Reaktionssystems ein Optimum unter den in der Literatur vorgeschlagenen Möglichkeiten darstellt und für die ATRP von tBA hier erstmalig angewendet wurde. Nach der Hydrolyse konnten somit ~55 nm Schichtdicke an PAA Pfropfcopolymer erhalten werden (vgl. 3.3.2).

Synthese von PET-g-PMAA vs. PET-g-PtBMA

Zur Synthese von pH-responsiven Pfropfcopolymeren mit erheblich größeren Schichtdicken wurde ein von Tugulu et al.^[27] eingeführter Vorschlag zur ATRP des Natriumsalzes von Methacrylsäure (NaMAA) in Wasser mit einem Katalysatorsystem aus Bipy / CuBr / CuBr₂ auf PET 5000 getestet. Das Verhältnis der verwendeten Komponenten wurde in Anlehnung an die sonst genutzten Zusammensetzungen entsprechend angepasst (vgl. 5.1.3.2.). Die Konzentration des Monomers betrug 5 mol/L, was der Löslichkeitsgrenze entsprach. Nach 3 Stunden Reaktionszeit konnte, analog zum Resultat von Tugulu et al. eine trockene

Schichtdicke von ~300 nm festgestellt werden. Hierbei kam es zunächst in den ersten Minuten zu einem schnellen Anstieg, welcher im Folgenden bis zur Reaktionszeit von 3 Stunden in ein vollkommen lineares Anwachsen des Funktionalisierungsgrades überging. Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf in Gegenüberstellung mit PtBMA, gepfropft aus System B.

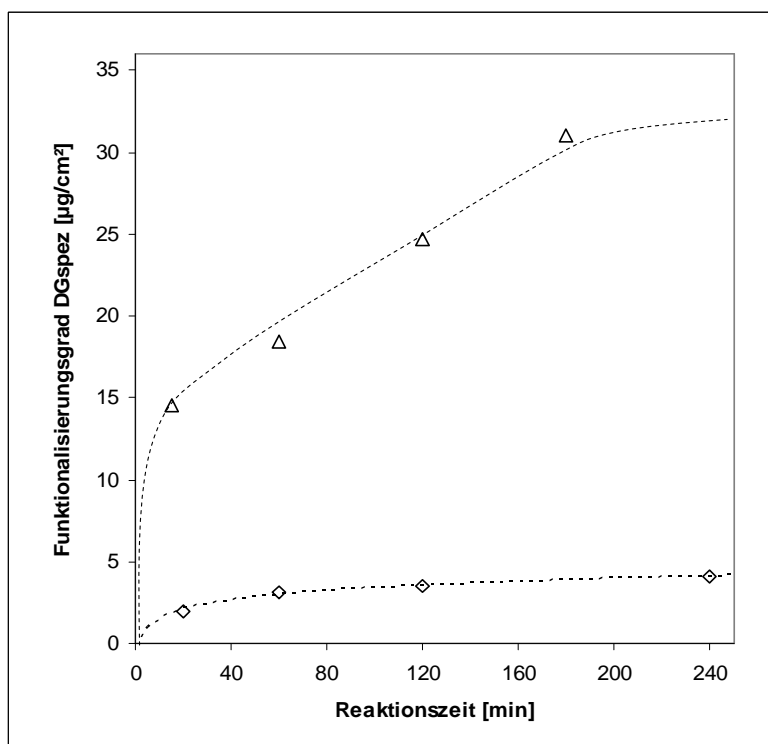


Abbildung 4.9: Funktionalisierungsgrad des Pfropfcopolymers auf PET als Funktion der Reaktionszeit mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br. ◇ = PET 420, 2 mol/L tBMA aus System B (vgl. Abbildung 3.24a); Δ = PET 5000, 5 mol/L NaMAA aus Wasser / Bipy / CuBr / CuBr₂ (vgl. Abbildung 3.24b).

Bedingt durch die Eigenschaften des ausgesprochen „langsamen“ Liganden Bipy kam es bei der Pfropfung von NaMAA in Wasser (trotz der vergleichbaren Reaktivität von NaMAA vs. tBMA) im Vergleich zur Pfropfung von tBMA in System B zu einem vollkommen anderen Ergebnis. Bei Pfropfung von tBMA kommen sowohl aufgrund der schnellen Aktivierung durch Me₆TREN, als auch wegen der hohen Reaktivität von tBMA zwei Einflüsse zusammen, weshalb es aufgrund von zu häufig eintretender Rekombination zu einem Absterben aller Ketten kommt. Bei der Nutzung von Bipy für NaMAA konkurrieren aufgrund der erheblich langsameren Aktivierung weniger aktivierte Kettenenden zeitgleich miteinander (Me₆TREN vs. Bipy ist 450 L·mol⁻¹·s⁻¹ vs. 0,066 L·mol⁻¹·s⁻¹)^[121]. So konnte nach ~3 Stunden Reaktionszeit ein mit den PET-g-PNIPAAm Membranen, gepfropft aus System B, vergleichbarer Funktionalisierungsgrad erzielt werden. Hier kann das schnellere Wachstum der Ketten bei Pfropfung von NaMAA gerade die in Folge der hohen Reaktivität

tendenziell geringere Pfropfdichte kompensieren, wenngleich die ATRP von PNIPAAm im gesamten Zeitbereich insgesamt gleichmäßiger verläuft.

In der Literatur sind bis Heute wenige detaillierte Untersuchungen im Hinblick auf den Zusammenhang von tatsächlich genutztem (bzw. ungenutzt zurückgelassenem) Initiator und letztlich resultierender Pfropfdichte an den Kettenenden zu finden^[46, 105]. Zwei simultan ablaufende Vorgänge sind somit untrennbar voneinander bei variierten Reaktionsbedingungen zu betrachten. Primär ist es sicherlich eine Frage der Geschwindigkeit wie schnell, beeinflusst vom Katalysator, und wie viel des vorhandenen Initiators, beeinflusst vom Monomer, bei Initiierung auf der Oberfläche aktiviert wird und anschließend nach Anlagerung einiger Monomere im frühen Stadium der ATRP tatsächlich zur Formierung einer längeren Kette genutzt wird. Offenbar findet der im Falle von NaMAA diskutierte Zusammenhang auch bei NIPAAm und besonders bei tBA mit dem „schnellen“ Liganden Me₆TREN statt. Dies passiert jedoch scheinbar so zügig, dass dieser Vorgang (ausbleibender Kurvenversatz) aufgrund der wenigen angelagerten Monomereinheiten bei stattfinden von Rekombination mit Hilfe der Gravimetrie überhaupt nicht festgestellt werden kann. Die Kurven Funktionalisierungsgrad vs. Reaktionszeit kommen, wie Abbildung 4.8 zeigt, bei Pfropfung aus System B direkt aus dem Ursprung. Im weiteren Verlauf kommt es aus System B, wie auch bei der Pfropfung von NaMAA aus Wasser (hier nach 15 Minuten) zu einem gleichmäßigen Abstieg, weil sich dann eine optimale Balance zwischen Aktivierung, Deaktivierung und Kettenwachstum einstellen konnte. Die wichtigsten weiterführenden Informationen konnten beim Vergleich der Resultate von Membranen mit variiertem Pfropfdichte bei Reinitiierung unter Monomerwechsel gesammelt werden. Eine detaillierte Analyse dazu ist im folgenden Abschnitt 4.4.2 angeführt.

Variation der Porengröße bei Synthese von PET-g-PNIPAAm und PET-g-PtBA

Wenn oberflächeninitiierte Polymerisationen in porösen Substraten stattfinden, so kann dieser Vorgang von zwei porengrößenabhängigen Effekten beeinflusst werden. Erstens kann es in den Poren zu Monomerverarmung kommen; dies wird jedoch nur für eine Membranprobe welche zuvor mit frischer Monomerlösung getränkt wurde relevant, wenn das Kettenwachstum schneller ist als die Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere. Sinkt die lokale Monomerkonzentration in Folge eines zu schnellen Wachstums zu stark ab, so kommt es zu einem verlangsamten Wachstum bzw. Terminationen werden schwächer unterdrückt. Weiterhin können sich wachsende Polymerketten sterisch behindern, wenn sie mit

zunehmender Länge in die immer enger werdende Pore hineinwachsen. Als Konsequenz tritt dieser Effekt bei der ATRP unter gleichen Bedingungen in kleineren Poren früher auf. Somit ist der maximal mögliche Funktionalisierungsgrad, welcher bei kompletter Füllung der Poren mit Pfropfcopolymer erreicht ist, bei Membranen mit variiert Porengröße ein limitierender Aspekt. Abbildung 4.10 zeigt einen Vergleich erhaltener Funktionalisierungsgrade ausgewählter PET-g-PNIPAAm Membranen, gepfropft aus System A, bei variiert Porengröße und Monomerkonzentration.

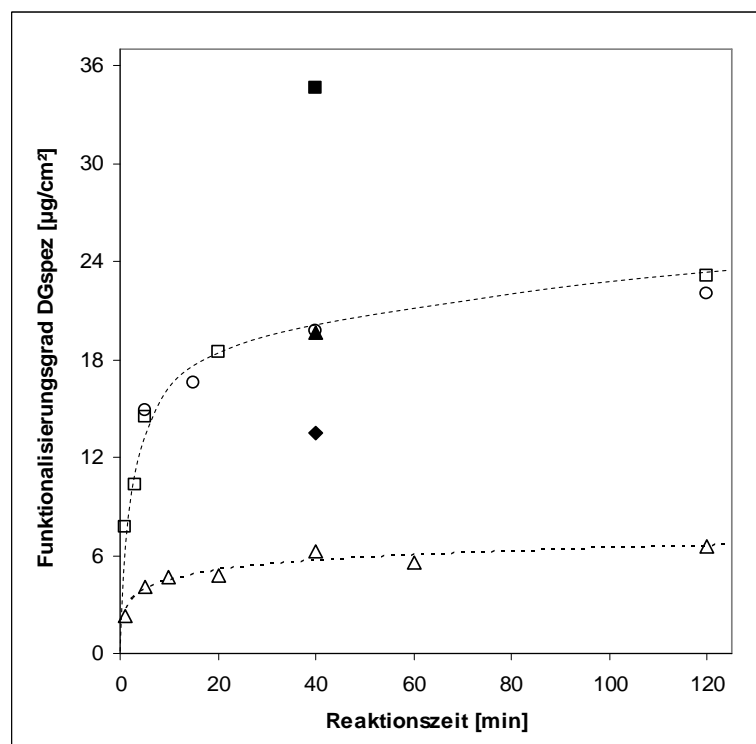


Abbildung 4.10: Funktionalisierungsgrad für gepfropftes PNIPAAm auf PET in System A als Funktion der Reaktionszeit. Δ = PET 420, 0,75 mol/L (vgl. Abbildung 3.5); \blacklozenge = PET 420, 2,6 mol/L; \blacktriangle = PET 420, 3,9 mol/L; \square = PET 1000, 2,6 mol/L (vgl. Abbildung 3.8); \circ = PET 3000, 2,6 mol/L; \blacksquare = PET 1000, 3,9 mol/L.

Zunächst lässt sich anhand von Abbildung 4.10 feststellen, dass bei Absenkung der NIPAAm Konzentration von 2,6 nach 0,75 mol/L, ungeachtet vom Wechsel der Porengröße, zu jedem Zeitpunkt der ATRP ein entsprechend verkleinerter Funktionalisierungsgrad vorliegt. Ein vergleichbares Resultat wurde auf PET 420 im Konzentrationswechsel von 0,25 auf 1 mol/L ($2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ vs. $\sim 9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) bei 40 Minuten Reaktionszeit erhalten. Wird die Monomerkonzentration auf PET 420 erheblich größer gewählt, so drosselt der Einfluss der Poren das weitere, der höheren Monomerkonzentration entsprechende Wachstum. So kommt es bei 2,6 mol/L und PET 420 nach 40 Minuten zu einem Funktionalisierungsgrad von $\sim 13,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, und bei Nutzung der höchst möglichen Konzentration mit 3,9 mol/L nur noch zu

~19,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Bei gleichen Reaktionsbedingungen (3,9 mol/L) werden hingegen auf PET 1000 ~34,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht, was wieder bei Gegenüberstellung mit dem Ergebnis bei Pfropfung mit 2,6 mol/L in PET 1000 (~21 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) im korrekten Verhältnis steht. Dass hierbei das Wachstum im Falle von PET 1000 nicht von der Porengröße limitiert wird, sondern nur durch die Natur des Reaktionssystems, zeigt ein Vergleich mit dem Verlauf von PET 3000, wobei sich dieser mit PET 1000 deckt. Bei Berücksichtigung der folgenden Tabelle 4.1 wird der Grund hierfür offensichtlich. Hierin wird eine Übersicht der berechneten Daten für den maximalen Funktionalisierungsgrad der verwendeten Membranen zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Maximale Funktionalisierungsgrade der verwendeten PET Membranen mit variiertem Porengröße.

Membran	Maximaler Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
PET 100	4,7
PET 420	21,7
PET 1000	52,6
PET 3000	90,2
PET 5000	138,9

Die Werte in Tabelle 4.1 gelten für die Füllung der Poren mit trockenem Pfropfcopolymer („Bulk“). Es ist stets zu berücksichtigen, dass sich bei der Pfropfung neben dem Monomer auch Lösemittel in den Poren befindet, somit ist das Erreichen dieses Wertes prinzipiell nicht möglich. Im Falle von PET 1000 entspricht der nach 40 Minuten Reaktionszeit mit 3,9 mol/L NIPAAm in System A erreichte Funktionalisierungsgrad ~66 % Porenfüllung, bei PET 420 sind dies sogar ~90 %. Ebenso zeigt sich bei der ATRP von NIPAAm in System B (mit 2 und 4,25 mol/L) ein Porengrößeneffekt. Dies wird insbesondere beim Anwachsen des Funktionalisierungsgrades bei Pfropfung mit 4,25 mol/L in PET 420 deutlich (vgl. Abbildung 3.11). Hier kam es im Vergleich zu PET 1000 unter gleichen Reaktionsbedingungen zu einem frühen „Abknicken“ des Verlaufs. Nach 240 Minuten Reaktionszeit wurde hierbei ~82 % Porenfüllung erreicht. Bei Vergleich mit dem in Abschnitt 4.1.1 diskutierten Zusammenhang zeigt sich auch hier, dass im Inneren der Membran anscheinend mehr Volumen vorhanden ist, als zunächst angenommen. Bedingt durch eine im Bereich von einigen 10 nm liegenden Rauigkeit der Porenwände^[12, 13] findet das im frühen Stadium der ATRP aufgepfropfte Polymer zunächst Platz, ohne den via Permporometrie festgestellten Porendurchmesser zu verengen.

Bei der Synthese von PET-g-PtBA Membranen hatte der Wechsel der Porengröße von PET 420 zu PET 1000 keinen Effekt, da eben aufgrund der hierbei geringeren aufgepfropften Polymermenge in den Poren dieser Größe genug Platz vorhanden war ($\sim 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach 240 Minuten). Bei Pfropfung von tBA in PET 100 zeigte sich jedoch nach einer Reaktionszeit von ~ 40 Minuten bei Erreichen eines Funktionalisierungsgrades von $\sim 5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ eine stagnierende Wachstumsgeschwindigkeit, was in guter Übereinstimmung mit den oben diskutierten Kriterien und Tabelle 4.1 steht (vgl. Abbildung 3.23). Es kam jedoch hierbei in PET 100, wie auch bei der Pfropfung von NIPAAm aus System A, zu einem im Vergleich mit der ATRP in größeren Poren erheblich schnelleren Wachstum (vgl. Abbildung 3.4). Die innere Oberfläche der PET 100 Membranen ist verglichen mit den anderen Membranen im Verhältnis zur äußeren deutlich größer. Weiterhin ist anzunehmen, dass in Folge einer kürzeren Ätzdauer im Herstellungsprozess dieser Membranen, bedingt durch eine größere Anzahl vermutlich vorhandener Defekte, noch weitaus mehr Gruppen zur Immobilisierung des Bromalkylinitiators zugänglich waren. Ein gegensätzliches Verhalten wurde bei PET 5000 festgestellt; die äußere Oberfläche ist bei diesen Membranen um das ~ 2 -fache größer als die innere. Es steht somit erheblich weniger „chemisch aktivierte“ Fläche an freigelegtem Basispolymer zur Verfügung, was sich in einem im Vergleich zu den anderen Porengrößen um $\sim 40\%$ geringeren Funktionalisierungsgrad im Falle von PNIPAAm bemerkbar machte. Die Konzentrationen der zugänglichen oberflächenreaktiven Gruppen zeigten im Vergleich zu PET 420 um das ~ 2 -6fache verkleinerte Werte (vgl. Tabellen 3.2 und 3.3).

Variation der Initiatordichte bei Synthese von PET-g-PNIPAAm und PET-g-PtBA

Alle bisherig diskutierten Daten wurden in Folge der Synthese von Pfropfcopolymer auf Membranen mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br bei Immobilisierung des Initiators erhalten. Ein wichtiger Teil der vorliegenden Arbeit war es, nicht nur die Kettenlänge des Pfropfcopolymers frei variieren zu können, sondern auch mittels geeigneter Vorfunktionalisierung einen Einfluss auf die resultierende Pfropfdichte zu haben. Somit konnte der „Schalteffekt“ der Proben, feststellbar via Messungen der Flüssigkeitspermeabilität bei Wechsel der Temperatur, stark variiert werden. Der Ansatz mit der effektivsten Möglichkeit konnte hierbei via Veresterung mit Mischungen aus α -Br und PrBr realisiert werden (vgl. Schema 3.3). Die folgende Abbildung 4.11 fasst Daten der erhaltenen Funktionalisierungsgrade bei Pfropfung von NIPAAm und tBA nach 60 Minuten Reaktionszeit in System B bei variiertem Initiatordichte auf PET 400 und PET 420 aus diversen Abbildungen und Textstellen aus Abschnitt 3 zusammen.

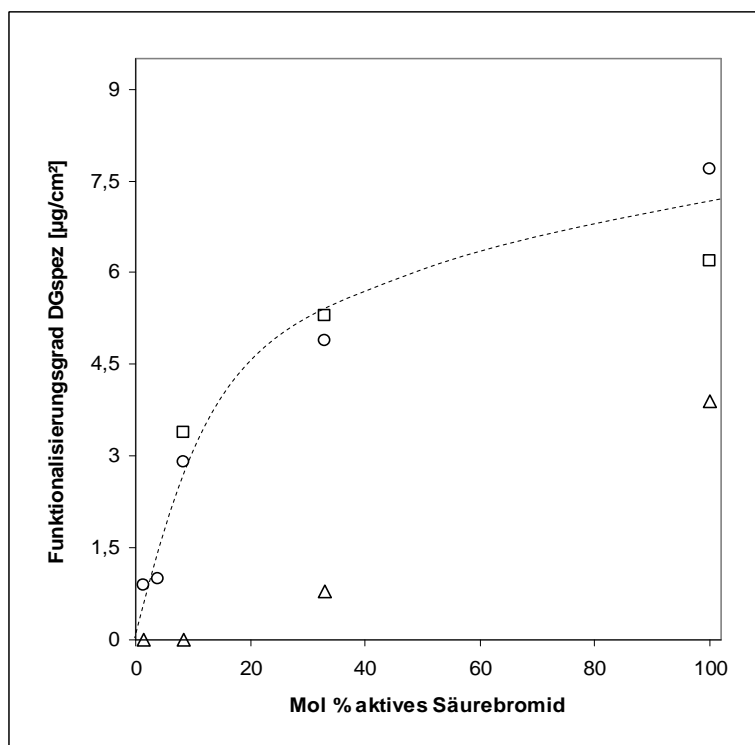


Abbildung 4.11: Funktionalisierungsgrad vom Pfropfcopolymer auf PET 400 und 420 Membranen bei 60 Minuten Reaktionszeit und 4,25 mol/L Monomerkonzentration als Funktion des bei der Veresterung eingesetzten Anteils an α -Br. ○ = PNIPAAm aus System B auf PET 420; □ = PNIPAAm aus DMF / Me₆TREN / CuBr auf PET 400; Δ = PtBA aus System B auf PET 400b.

Der Verlauf bei sinkender Initiator-dichte zeigt bei Pfropfung von NIPAAm in System B wenig Unterschied zum Verhalten von System A (vgl. Abbildung 3.7). Auffällig ist jedoch eine bei beiden Systemen festzustellende Toleranz im Hinblick auf den erhaltenen Funktionalisierungsgrad der Proben bei Variation der Initiator-dichte. Wird die eingesetzte Menge des „ATRP aktiven“ α -Br halbiert und durch das „ATRP inaktive“ PrBr ersetzt, so führt dies längst nicht zum halben Funktionalisierungsgrad. Bao et al.^[46] machten ähnliche Beobachtungen; hierbei wurden mit Hydroxygruppen terminierte SAMs auf Gold mit Mischungen aus 2-Brompropionylbromid (aktiv) und 2-Methylpropionylbromid (inaktiv) variiert und anschließend via ATRP gepfropft. Die Gruppe folgerte aus ihren Resultaten, dass Terminationen zu Beginn der ATRP umso häufiger vorkommen, je dichter der Initiator gepackt ist, bis sich ein konstantes Wachstum der „überlebenden“ Ketten einstellt. Wurde die Initiator-dichte abgesenkt, kam es aufgrund der besseren Nutzung (weniger Terminationen) der vorhandenen Stellen im Falle von Methylmethacrylat bis zu einem Schwellenwert von 0,2, ausgehend von 4 Gruppen / nm², zu einem vergleichbaren Ergebnis. Erst als diese Schwelle unterschritten wurde, reagierte das System mit einem entsprechend dem eingestellten Verhältnis geringeren Wert für die

resultierende Schichtdicke. Kinetische Analysen via ^1H NMR-Spektroskopie von Bao et al. zeigten, dass diese beiden Säurebromide gleichschnell mit einem beliebigen Alkohol in Lösung bzw. mit Hydroxygruppen auf der Oberfläche eines festen Substrates reagieren. In dieser Arbeit muss aufgrund der strukturellen Unterschiede im Vergleich zu den von Bao et al. benutzten Säurebromide von einer leicht unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen werden. PrBr besitzt gegenüber 2-Methylpropionylbromid eine Methylgruppe weniger und α -Br gegenüber 2-Brompropionylbromid eine mehr. Somit ist das „ATRP aktive“ α -Br dem kleineren PrBr gegenüber sterisch etwas benachteiligt.

Auf PET wird ausgehend von einem Maximalwert von ~ 1 Gruppe / nm^2 verdünnt. Durchschnittlich kann bei Vergleich aller Daten in den Abbildungen 3.7 und 4.11 im Falle der Pfropfung von NIPAAm bei einem Einsatz ab ~ 33 mol % aktivem Säurebromid eine signifikante Abnahme des Funktionalisierungsgrades festgestellt werden. Die Übertragbarkeit der Beobachtungen von Bao et al. auf das PET kann durch die Tatsache gestützt werden, dass bei der Pfropfung von Basismembranen mit $\sim 0,2$ Gruppen / nm^2 , welche mit 100 mol % α -Br verestert wurden, ein nur geringfügig kleinerer Funktionalisierungsgrad an PNIPAAm (vgl. Abbildungen 3.5, 3.8 und 3.9) sowie ein vergleichbarer Wert für PtBA erhalten wurde (vgl. Abbildung 3.23). Also wurde demnach bei Einsatz von Mischungen mit ≤ 33 mol % α -Br eine Oberfläche mit $< 0,2$ Gruppen / nm^2 erzeugt.

Bao et al. demonstrierten weiterhin, dass ein vergleichsweise reaktiveres Monomer früher diesen „Schwellenwert“ erreicht^[46], was im Falle von tBA bei verdünntem Initiator auf PET im Rahmen dieser Arbeit, wie Abbildung 4.11 zeigt, anhand der 33 mol % Oberfläche eindeutig bestätigt werden konnte. Bei Pfropfungen mit tBA auf Oberflächen, umgesetzt mit $\leq 8,3$ % aktivem Säurebromid, konnte sogar selbst nach 120 Minuten Reaktionszeit keine Gewichtszunahme registriert werden. Vermutlich sorgen Terminationen zu Beginn der ATRP zusammen mit der ohnehin schon sehr geringen Pfropfdichte dafür, dass methodisch bedingt kein Funktionalisierungsgrad festgestellt werden kann; die PET 400 Proben wurden hierzu sogar mit einem Durchmesser von 36 mm ($10,2 \text{ cm}^2$) vergleichsweise groß ausgestochen. Hierbei verdoppelte sich die zur Verfügung stehende Oberfläche im Vergleich zu einer für PET 400 sonst gängigen 25 mm Probe ($4,9 \text{ cm}^2$). Detaillierte Informationen hierzu sind in Abschnitt 5.2.4 aufgeführt.

Eine andere Möglichkeit zur Absenkung der Pfropfdichte wurde gleich zu Beginn der experimentellen Arbeiten auf PET 420 getestet, bevor die Variation via Veresterung etabliert wurde. Zur Aminierung der aktivierten Carboxylgruppen wurde EtAm schrittweise durch PrAm ersetzt, bis hin zu 100 mol % PrAm in der Reaktionslösung (vgl. Schema 3.2). Zur Veresterung wurde für alle Proben 100 mol % α -Br verwendet, wobei die Pfropfcopolymerisationen für diese Versuche ausschließlich in System A mit NIPAAm durchgeführt wurden. Es gelang mit dieser Methode selbst mit 100 mol % PrAm nicht, die Konzentration der oberflächenreaktiven Hydroxygruppen wirksam zu unterdrücken. Die Bestimmung der Oberflächenkonzentration ergab noch einen Wert von immerhin 0,5 Gruppen / nm² (vgl. Tabelle 3.3). Obwohl dieser Wert größer ist, als jener für die Basismembranen mit 0,2 Gruppen / nm², wurde jedoch nur ~50 % des für die Basismembranen bzw. Proben mit Standardfunktionalisierung üblichen Funktionalisierungsgrades an PNIPAAm Pfropfcopolymer erhalten. Dieser Effekt war bei Membranen, gepfropft in der Stufe nach „oxidativer Hydrolyse“ mit 100 mol % α -Br sogar mit nur ~30 % des sonst gefundenen Wertes noch ausgeprägter, obwohl die verfügbare Oberflächenkonzentration an Hydroxygruppen je nach Porengröße ebenfalls mindestens 0,5 Gruppen / nm² betrug. Bei beiden Membranvariationen werden sterische Gründe die Ursache für dieses Verhalten sein, sodass einfach zu viele Initiatorstellen schlecht erreichbar sind. Weiterhin kann angenommen werden, dass bei den oxidierten Membranen die große Anzahl an Carboxylgruppen für eine Deaktivierung des ATRP Katalysators in direkter Nähe zur Oberfläche erst überhaupt keine Initiierung ermöglicht^[29].

4.4.2 Reinitiierung zur Synthese des zweiten „Blocks“ & Charakterisierung der resultierenden Proben

In den folgenden Unterpunkten werden die Resultate von Experimenten der Reinitiierung von PET-g-PNIPAAm und PET-g-PtBA Membranen detailliert diskutiert. Für den zweiten „Block“ wurden hierbei zunächst Proben zur Synthese von *homo*-Diblockpfropfcopolymeren mit demselben Monomer reinitiiert. Im nächsten Schritt wurden umfangreiche Versuchsreihen zur Reinitiierung mit einem anderen Monomer durchgeführt, um Diblockpfropfcopolymere bestehend aus PNIPAAm und PtBA in beiden Sequenzen zu erhalten. Nach der Pfropfung des ersten Blocks erfolgte stets eine initiale gravimetrische Charakterisierung, bei PET-g-PNIPAAm Membranen in vielen Fällen auch zusätzlich via Flüssigkeitspermeabilität, bevor dieselbe Probe mit tBA weitergepfropft wurde. Kontrollexperimente zeigten, dass dies keinen Einfluss auf das Verhalten der Proben hatte. Zwecks struktureller Analyse der Diblockpfropfcopolymere wurden gezielt präparierte

Membranen mit Hilfe der Messung des transmembranen Strömungspotentials bei variiertem pH-Wert untersucht.

Synthese und Charakterisierung von PET-g-PNIPAAm-b-PNIPAAm und PET-g-PtBA-b-PtBA

Bei Nutzung von PET-g-PNIPAAm Membranen (PET 1000) als „Makroinitiator“ in System B zeigten sich bei der Reinitiiierung zur Synthese des zweiten „Blocks“ mit variiertem NIPAAm Konzentration signifikante Unterschiede zum Verhalten bei Pfropfung auf einer frischen Membran. Die ersten Blöcke wurden für diese Versuche jeweils paarweise mit Reaktionszeiten von 20, 60 und 120 Minuten aus 4,25 mol/L NIPAAm hergestellt (vgl. 3.4).

Die Anstiege der Funktionalisierungsgrade waren nach der zweiten ATRP im Falle beider Konzentrationen gleich. An dieser Stelle war klar bestätigt, dass wie auch im Falle von tBA die Wachstumsgeschwindigkeit von NIPAAm in System B nicht von der Konzentration des Monomers im getesteten Bereich abhängt, sondern dass hier die erste Initiierung und die damit verbundene Anzahl der aktivierten Initiatoren und dann tatsächlich „erfolgreich weiter lebenden“ Kettenenden der entscheidende Faktor ist. Selbst für die Probe mit dem größten ersten Block (120 Minuten) war nach Pfropfung mit 2 mol/L NIPAAm für 180 Minuten eine deutliche Steigerung des Funktionalisierungsgrades möglich ($18,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \rightarrow 23,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Im Vergleich dazu konnte für Proben bei direkter Pfropfung von einer frischen Membran mit 2 mol/L nach 120 Minuten kein Wachstum mehr festgestellt werden. Auch das Anwachsen des Funktionalisierungsgrades war in PET 420 und 1000 bei Pfropfung mit 2 mol/L im Vergleich zu 4,25 mol/L nur halb so groß.

Auf der PET Oberfläche liegt der Bromalkylinitiator relativ dicht gepackt vor; der in dieser Arbeit verwendete Initiator ist aufgrund des tertiär gebundenen Bromatoms in Nachbarschaft zu einer Estergruppe (vgl. Schema 3.2) mit einer Aktivierungsgeschwindigkeitskonstante der von $2,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ einer der reaktivsten überhaupt^[123]. Werden die ersten NIPAAm Moleküle nach Initiierung auf der Oberfläche angelagert, so ändert sich aufgrund des Monomers und des im Katalysator vorhandenen CuCl₂ die Natur des Initiators für die folgenden Monomere. Am Ende sitzt nun ein stärker und zudem sekundär gebundenes Chloratom. Dies führt zu einer um das 180fach verkleinerten Konstante für die Aktivierung ($0,015 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[123] und somit zu einer erheblich besser kontrollierten Initiierung in den nächsten Schritten. Anscheinend spielt die erhöhte Monomerkonzentration bei NIPAAm eine

große Rolle im Hinblick auf die Unterdrückung von Rekombination der im ersten Moment zahlreich vorhandenen aktiven Radikale gleich nach Initiierung der ATRP in der Nähe der Oberfläche. Im Falle vom reaktiveren tBA kann die stärkere Neigung zur Rekombination selbst durch eine größere Monomerkonzentration bei Initiierung von der Oberfläche nicht unterdrückt werden. Wird nun die zweite ATRP von einer PET-g-PNIPAAm erneut gestartet, so bleibt bedingt durch eine erheblich kleinere Radikalkonzentration im Reaktionsfilm auch zu Beginn der ATRP aufgrund des „langsameren“ Initiators das Absterben vieler Kettenenden aus und der Funktionalisierungsgrad wächst weiter, mit einer von der Konzentration des Monomers unabhängigen Geschwindigkeit.

Bei allen Proben war jedoch der Trend offensichtlich, dass die Steigung des Funktionalisierungsgrades vs. Reaktionszeit bei Reinitiierung im Vergleich zu Membranen mit Pfropfung in einem Durchgang stets abnahm. Die PET-g-PtBA-b-PtBA Membranen zeigten im Vergleich zu den PET-g-PNIPAAm-b-PNIPAAm hierbei signifikant kleinere Abweichungen. Die geringere Pfropfdichte der PET-g-PtBA Proben und die daraus resultierende bessere Erreichbarkeit der Kettenenden kann hierfür eine Ursache sein. Tomlinson et al. und Kim et al. machten Untersuchungen zur Reinitiierungseffizienz zur Synthese von Multiblocks aus Polymethylmethacrylat auf Gold^[98, 124]. Die Gruppen konnten zeigen, dass es keinen Unterschied macht, ob die ATRP in einem oder in bis zu sieben Schritten durchgeführt wurde. Hier muss bemerkt werden, dass die in dieser Arbeit hergestellten und reinitiierten Pfropfschichten ~3fach dicker waren als jene in Tomlinsons oder Kims Experimenten. Die Proben wurden alle nach der ersten ATRP gewaschen, getrocknet und gravimetrisch charakterisiert. Beim erneuten Aufquellen in frischer Monomerlösung während des Neustarts kommt es anscheinend aufgrund der großen trockenen Schichtdicke zu einem „Verknäulen“ der Polymerketten; somit können einige Kettenenden nicht erreicht werden.

Ein anderes Bild ergab sich bei Versuchen zur Reinitiierung in System A. Nach Pfropfung des zweiten Blocks besaßen die Proben den gleichen Funktionalisierungsgrad, als wären sie ohne Unterbrechung synthetisiert worden (vgl. 3.4). Die hierzu verwendeten Proben hatten mit 2,0 und 2,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (mit jeweils 1 Minute Reaktionszeit) einen ähnlichen Funktionalisierungsgrad wie das erste PET-g-PNIPAAm Probenpaar aus System B (3,7 und 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Die meisten Rekombinationen finden in System A im Gegensatz zu System B nicht nur unmittelbar nach der Initiierung statt (bevor das eigentliche Kettenwachstum beginnt),

sondern über die ersten 3 bis 5 Minuten verteilt. Werden nun die beiden oben genannten Proben aus System A reinitiiert, so ist der Verlust an Kettenenden bei der Reinitiiierung im Verhältnis zu den vielen Rekombinationen in den ersten Minuten unbedeutend.

Dass alle Ketten nach der Reinitiiierung an der Stelle weiter gewachsen sind, an welcher die ATRP des ersten Blocks gestoppt wurde, konnte durch Messung der Flüssigkeitspermeabilität nachgewiesen werden. Die reinitiierten Proben aus System A und B zeigten im Vergleich zu jenen, welche in einem Durchgang hergestellt wurden, den gleichen Schalteffekt. Würde hierbei das Kettenwachstum erneut an zurückgelassenen Initiatorstellen auf dem Basispolymer stattfinden, so würde die Struktur des Pfropfcopolymers dichter und somit der Schalteffekt kleiner werden (vgl. 4.4.3).

Pfropfung von tBA auf PET-g-PNIPAAm und Charakterisierung der Proben

Im Gegensatz zur Synthese von *homo*-Diblockpfropfcopolymeren aus PNIPAAm bzw. PtBA wurde bei Pfropfung von tBA auf PET-g-PNIPAAm Proben ein vollkommen anderes Verhalten im Hinblick auf den resultierenden Funktionalisierungsgrad des zweiten PtBA „Blocks“ festgestellt. Hierbei machte es keinen Unterschied, wie groß der erste PNIPAAm Block war. Gleiches zeigten sogar vier PET-g-PNIPAAm Proben mit 20 Stunden Reaktionszeit, bei welchen das Wachstum vollständig abgestorben zu sein schien. Bei diesen Proben (PET 420) wurden ~55 % des Funktionalisierungsgrades erhalten, als wäre tBA auf eine frische Membran gepfropft worden. Bei Pfropfung von tBA auf zwei PET-g-PNIPAAm-b-PNIPAAm Proben (PET 1000) wurde im Vergleich zu einer frischen Membran sogar ~90 % des Funktionalisierungsgrades festgestellt. Zwei weitere Proben (auch Standardfunktionalisierung / 100 mol % α -Br) mit einem ersten PNIPAAm Block, gepfropft aus MeOH & Wasser mit CuCl / PMDETA und Reaktionszeiten von 1 und 40 Minuten zeigten bei Reinitiiierung mit tBA in System B das gleiche Resultat (vgl. 3.5.1). Da zudem alle in Methanol & Wasser hergestellten Proben bei beliebig variierten Parametern wie etwa der Zusammensetzung des Katalysatorsystems oder der Reaktionszeit den gleichen Schalteffekt von ~3,2 zeigten (vgl. 4.4.3 und 3.2.2.1), kann davon ausgegangen werden, dass der Initiierungsvorgang hierbei stets der gleiche ist. Somit liefert dieser Hinweis eine Information darüber, dass NIPAAm in beiden Systemen auf der Oberfläche ein ähnliches Verhalten aufweist. Es lagen also selbst bei den Langzeitproben anscheinend genug aktive Initiatorstellen vor, um für die Pfropfung mit tBA Bedingungen zu schaffen, welche zu diesem einheitlichen Ergebnis führen.

Eine allgemeine Regel besagt, dass die Synthese von Diblockcopolymeren via ATRP nur erfolgreich durchgeführt werden kann, wenn die Synthese mit dem reaktiveren Monomer begonnen wird. Somit wäre zur Einhaltung dieser Regel tBA als erstes auf das Basispolymer aufzupfropfen. Bei umgekehrter Reihenfolge lassen sich die Kettenenden des ersten Blocks aus thermodynamischen Gründen, bei Verwendung desselben Katalysatorsystems für beide Blöcke nicht reinitiiieren^[21, 125]. Um dies zu umgehen, müsste für den ersten NIPAAm Block Me₆TREN / CuBr eingesetzt werden, beim zweiten Block sollte CuBr gegen CuCl ausgetauscht werden. Bedingt durch diesen so genannten „Halogen austausch“ kann die Reinitiiierung doch ermöglicht werden. Da aus Gründen der Kontrolle jedoch zunächst nur CuCl verwendet wurde, können demnach die PtBA Ketten nicht an den Kettenenden vom PNIPAAm sitzen. Somit sind bei Proben mit einem ersten PNIPAAm Block scheinbar in beiden Systemen Initiatorstellen ungenutzt auf der Oberfläche zurückgelassen worden, an welchen tBA als Pfropfcopolymer neben PNIPAAm gemischt aufgepfropft werden kann; das Resultat sind dann *PET-g-PNIPAAm-mix-PtBA* Membranen.

Den ersten Hinweis dafür, dass diese Tatsache zutrifft, liefern Messungen der Flüssigkeitspermeabilität. Nahezu alle Proben wurden vor der zweiten Pfropfung mit tBA neben der gravimetrischen Erfassung des Funktionalisierungsgrades auf diesem Wege charakterisiert. Jede Probe zeigt vor und nach der Pfropfung (mit anschließender Hydrolyse des PtBA Blocks zu schaltfähiger PAA) während der Messung bei 23°C mit Reinstwasser / pH7 Puffer (4,4 mmol/L Salz) die gleiche effektive hydrodynamische Schichtdicke. Selbst im Falle von PET 1000 Membranen (Block I&II: PNIPAAm $\Sigma = 16,5$ und $20,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) zeigten mit großen PtBA Blöcken von $9,7$ und $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ keine Veränderung, wobei der gesamte Porendurchmesser um ~ 250 nm kleiner werden müsste, wenn die PtBA bzw. PAA Ketten am Ende der PNIPAAm Ketten sitzen würden (vgl. 3.5.1). Es könnte nun angenommen werden, dass das im Puffer vorhandene Salz eine kleinere Quellung des „inneren“ PNIPAAm Blocks hervorruft und somit gerade die durch den zugefügten PAA Block hervorgerufene Schichtdickenzunahme kompensiert wird. Die Messungen von zahlreichen PET-g-PNIPAAm Proben bestätigten jedoch, dass die PNIPAAm Ketten im Bürsten-Regime selbst bei Messung mit pH2 Puffer bei 23°C (150 mmol/L Salz) eine im Vergleich zur Messung mit Reinstwasser gleiche hydrodynamische Schichtdicke aufweisen (vgl. 3.2.3).

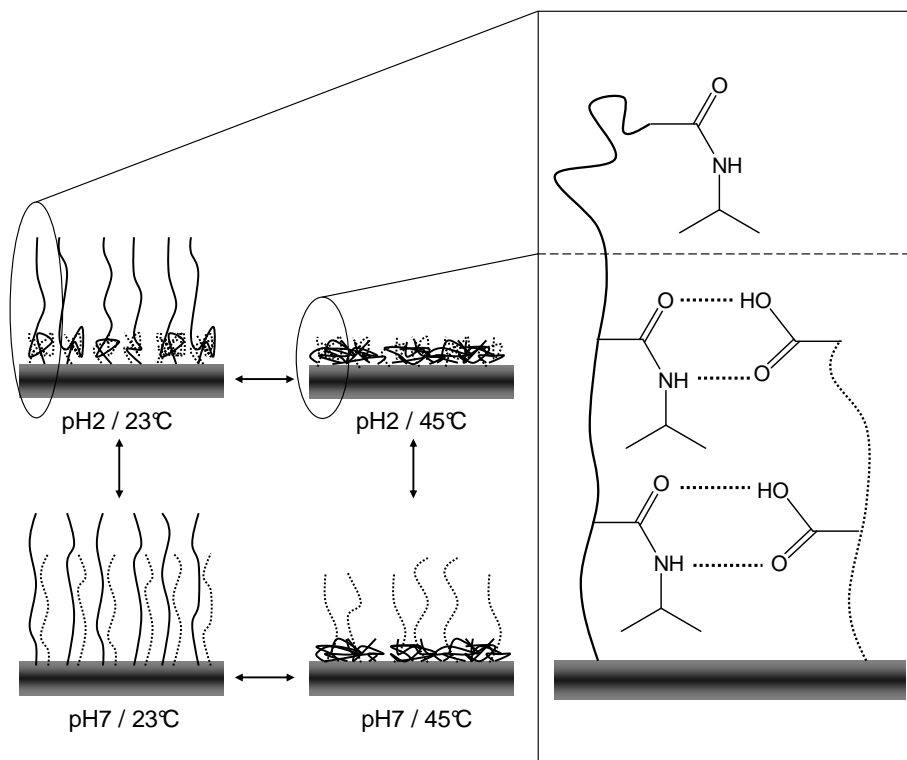
Auch die Hydrolyse der PtBA Einheit zu PAA und die damit verbundene geringfügige Degradation, also eine leichte „Aufweitung“ der Poren des Basispolymers, hatte keinen

Einfluss auf den resultierenden Porendurchmesser der Proben (vgl. 4.1.3). Hierzu wurden bereits gemessene PET-g-PNIPAAm Proben verwendet, welche einfach in einem „Blindversuch“ der Prozedur der Hydrolyse unterworfen wurden, um sie anschließend bei variierter Temperatur erneut zu charakterisieren. Diese Versuche wurden mit Proben hoher Pfropfdichte durchgeführt, bei welchen die effektive hydrodynamische Schichtdicke im gequollenen Zustand im Vergleich zum Porenradius einen bestimmten Wert besaß (≥ 150 nm bei PET 400); so füllte das Pfropfcopolymer den Raum der abgelösten Bereiche auf und der Porendurchmesser blieb somit konstant.

Wurden Versuche unternommen, tBA auf PET-g-PNIPAAm Proben mit „verdünnten“ Bürsten zu pfropfen, welche zuvor mit 4 bis 33 mol % α -Br verestert wurden, so konnte nach 60 Minuten bei keiner der insgesamt zwei Dutzend unabhängigen Proben eine Gewichtszunahme festgestellt werden. Dabei spielte es keine Rolle, ob der erste verdünnte PNIPAAm Block aus System A oder B gepfropft wurde. Wie die oben präsentierte Abbildung 4.11 zeigt, reagiert tBA bei einer Oberfläche mit 33 mol % α -Br bereits sehr empfindlich mit einem erheblich kleineren Funktionalisierungsgrad. Sind nun aufgrund der höheren Nutzungseffizienz bei verdünntem Initiator ohnehin fast alle Stellen „aufgebraucht“, so kann tBA keinen ausreichenden Initiator auf der Oberfläche mehr finden. Bei 60 Minuten Reaktionszeit steigt der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm auf den 33 mol % α -Br Proben noch steil an; tBA hätte also vermutlich ausreichend Initiator, um als zweiten „Block“ aufzusitzen und somit einen feststellbaren Funktionalisierungsgrad auszumachen. Jedoch verbietet die oben genannte Regel die Erweiterung des mit einem Chloratom terminierten PNIPAAm Blocks mit tBA. Zur weiteren Untermauerung der Befunde wurde die Analyse von PET-g-PNIPAAm-mix-PAA Membranen via Messung des transmembranen Strömungspotentials bei variiertem pH-Wert nach Rodemann et al. durchgeführt^[13, 126]. Durch Kenntnis der effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der separat auf PET Membranen gepfropften PAA sowie PNIPAAm Bürsten wurden hierzu gezielt Proben mit geeigneten Schichtdicken der gemischten Bürsten hergestellt. Die Funktionalisierungsgrade der ersten PNIPAAm Blöcke betrugen hierbei 9,5 und 8,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, was einer effektiven hydrodynamischen Schichtdicke von ~ 120 nm entspricht; der Wert für PAA betrug 0,7 und 0,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, welcher ~ 70 nm ergibt. Bei der Messung zeigte sich, dass das Zetapotential über den gesamten Bereich des pH-Wertes nahe 0 mV betrug. Somit „schirmten“ die oberen Enden der PNIPAAm Bürsten die darunter liegenden, ebenfalls auf der Oberfläche verankerten PAA Bürsten wirkungsvoll ab. Dieses Ergebnis demonstriert deutlich, dass die

PAA Ketten nicht am Ende der PNIPAAm Ketten aufgepfropft wurden. Eine PET-g-PNIPAAm Probe zeigte ebenfalls 0 mV Potential über den gesamten Bereich, während eine PET-g-PAA Probe ein stets negatives Potential besaß (vgl. Abbildungen 3.36a&b).

Die PET-g-PNIPAAm-mix-PAA Proben zeigten weiterhin, wie man es eigentlich von Proben mit einem Diblockpfropfcopolymer erwarten würde, vier klar voneinander separierte Schaltstufen bei Wechsel der Messbedingungen^[76]. Obwohl die PAA Ketten zwischen den PNIPAAm Ketten sitzen ist dieses Verhalten möglich; Schema 4.2 zeigt hierzu einen Vorschlag.



Schema 4.2: Vorgeschlagenes Verhalten der gemischten, dual-responsiven PET-g-PNIPAAm-mix-PAA Bürsten. - - - - = PAA, — = PNIPAAm.

Bei den Messbedingungen pH7 / 23°C und pH2 / 45°C konnte die maximale sowie die minimale effektive hydrodynamische Schichtdicke festgestellt werden. Wird nun ausgehend von pH7 / 23°C bei konstanter Temperatur auf pH2 gewechselt, so kollabieren die PAA Ketten und formieren Komplexe zu den ebenfalls in Oberflächennähe vorhandenen Segmenten der PNIPAAm Ketten^[76, 127]. Das obere Ende der PNIPAAm Ketten bleibt dabei weiterhin gequollen. Bei den Bedingungen pH7 / 45°C sind die PAA Ketten deprotoniert und können keinen Komplex bilden, somit liegen diese neben den kollabierten NIPAAm Ketten gequollenen vor (vgl. Abbildung 3.30).

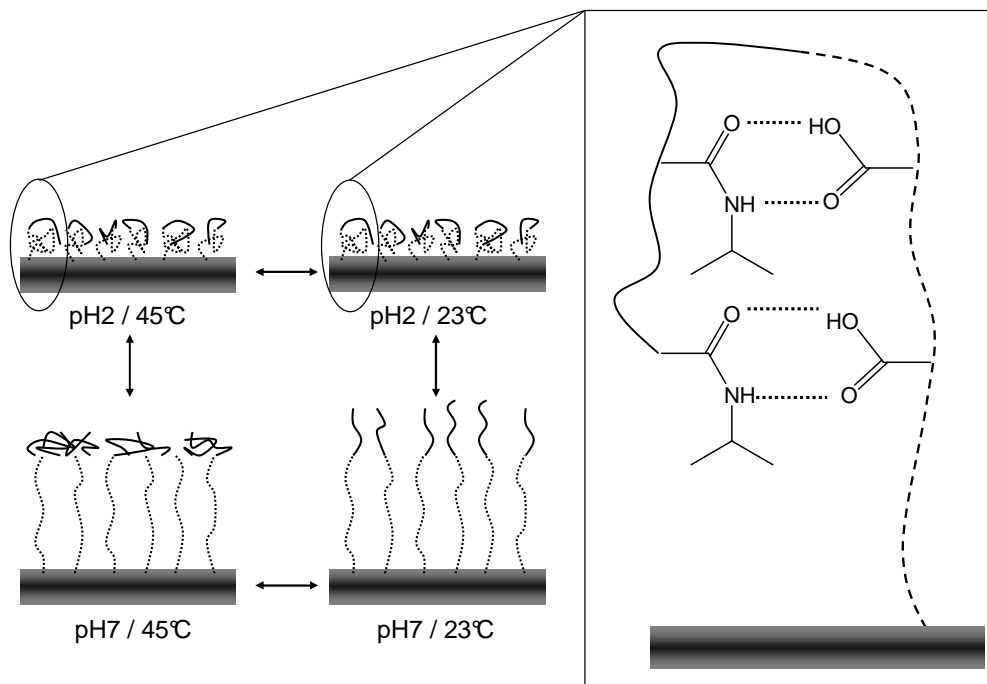
Eine oben bereits genannte Methode, doch Diblockpfropfcopolymere der Sequenz PET-g-PNIPAAm-b-PAA herzustellen kann mit Hilfe eines „Halogenaustausches“ gelingen. Der Nachteil hierbei ist, dass CuBr im Katalysatorsystem aufgrund der unzureichenden Kontrolle zur Synthese des ersten Blocks keine praktikable Alternative ist (vgl. Abbildung 3.13). Bereits nach 60 Minuten konnte kein Wachstum der Ketten mehr registriert werden. Scheinbar muss es schon lange, bevor die 60 Minuten erreicht werden, zur drastischen Abnahme der „lebenden“ Kettenenden kommen; so ist also eine weitere ATRP unter Wechsel des Monomers zu tBA nur möglich, wenn die ATRP am noch relativ kurzen, ersten Block früh abgebrochen wird. Proben mit einem ersten Block von 100 mol % α -Br Proben, welcher älter als 20 Minuten war, ließ sich bereits nicht mehr reinitiiieren (60 Minuten mit 4,25 mol/L tBA). Proben beliebigen Alters, gepfropft von verdünnten Oberflächen, konnten ebenfalls nicht reinitiiert werden. Das bestätigt somit auch hier die Empfindlichkeit von tBA im Hinblick auf eine geringe zur Verfügung stehende Dichte an Initiator. Es zeigt ebenfalls, dass bei der Pfropfung von NIPAAm in DMF mit CuBr / Me₆TREN anstatt CuCl auf der Oberfläche von 100 mol % α -Br Proben erheblich weniger Initiator ungenutzt zurückgelassen worden sein muss. Die Reinitiiierung der kurzen PNIPAAm Blöcke von den 100 mol % α -Br Proben muss also erfolgreich an den Kettenenden stattgefunden haben. Auf der Oberfläche wurde nicht nur mehr Initiator genutzt, es kam demnach durch Einsatz des reaktiveren CuBr auch insgesamt erheblich häufiger zu Rekombinationen. Dies zeigt sich anhand eines Vergleichs der Schalteffekte CuBr vs. CuCl Proben (~3,9 vs. ~2).

Die bei den 20 Minuten Proben mit CuBr erreichten effektiven hydrodynamischen Schichtdicken des ersten PNIPAAm Blocks betragen jedoch nicht mehr als ~80 nm. Bedingt durch die Behandlung der Membranen im Rahmen der Hydrolyse in DCM und der damit verbundenen Aufweitung des Porendurchmessers von ~60 nm im Falle der PET 400 Membranen konnte nach Hinzufügen des tBA Blocks keine signifikante Vergrößerung der Schichtdicke festgestellt werden, da von dem Durchmesser ohne Einfluss der Hydrolyse ausgegangen wird. Wie oben erläutert, hat die Hydrolyse bei großen Schichtdicken und hohen Pfropfdichten der Ketten keinen Einfluss. Wird jedoch durch das DCM die ohnehin schon geringe Pfropfdichte nochmals reduziert, breiten sich die übrigen Pfropfcopolymere vornehmlich in lateraler Länge aus^[128], somit kann an dieser Stelle die konstante Schichtdicke erklärt werden.

Pfropfung von NIPAAm auf PET-g-PtBA und Charakterisierung der Proben

Bei der Reinitiiierung von PET-g-PtBA Membranen mit NIPAAm wurde deutlich, dass tBA in System B, ebenso wie NIPAAm in DMF mit Me₆TREN und CuBr kaum Initiator unbenutzt auf der Oberfläche zurücklässt, was begleitet von besonders vielen Rekombinationen unmittelbar nach dem Start der ATRP in der Nähe zur Oberfläche zu einer geringen Pfropfdichte der weiter wachsenden Ketten führt. Der resultierende Funktionalisierungsgrad des zweiten PNIPAAm Blocks war selbst bei sehr langen Reaktionszeiten von 4 bis 72 Stunden im Vergleich zur direkten Pfropfung von NIPAAm auf eine PET Membran ~10fach kleiner. Hierbei konnte ein klarer Trend festgestellt werden, dass mit steigender Größe des ersten PtBA Blocks zunehmend kleinere Funktionalisierungsgrade an PNIPAAm bei konstanter Reaktionszeit erhalten wurden (vgl. Abbildung 3.31). Die aufgepfropften PNIPAAm Ketten mussten also kurz sein, und auf alle verfügbaren Kettenenden des ersten PtBA Blocks verteilt. Diese Blocksequenz ist ohne weiteres unter ausschließlicher Pfropfung aus System B mit CuCl möglich, da mit dem reaktiveren Monomer tBA begonnen wurde.

Beim Vergleich der Abbildungen 3.31 und 3.32 wird deutlich, dass nur Proben mit im Vergleich zum PtBA besonders großen PNIPAAm Funktionalisierungsgraden vier voneinander separierte Schaltstufen bei Wechsel der Messbedingungen zeigen (Proben #3 und #4). Gewinnt der „innere“ PtBA (PAA) Block an Größe, so können nur noch 3 Schaltstufen festgestellt werden (Proben #1 und #2). Der Grund hierfür ist ebenfalls wie bei den PET-g-PNIPAAm-mix-PAA Strukturen die Bildung von Komplexen zwischen den Funktionalgruppen beider Polymere, dies geschieht hierbei durch so genannte „Rückfaltung“; Schema 4.3 verdeutlicht diesen Zusammenhang.



Schema 4.3: Angenommenes Verhalten von dual-responsiven PET-g-PAA-b-PNIPAAm Bürsten der Proben #1 und #2 aus Abbildung 3.32. - - - - = PAA, — = PNIPAAm.

Sind die PNIPAAm Blöcke länger als in Schema 4.3 gezeigt, so schaut demnach noch ein Teil des „umgeknickten“ PNIPAAm Blocks heraus und kann in Abhängigkeit der Temperatur ungestört aufquellen bzw. kollabieren. Wird das Verhältnis in die umgekehrte Richtung geschoben und die PNIPAAm Blöcke sind im Vergleich zu dem darunter liegenden PAA klein, so sind nur 2 Stufen durch Wechsel des pH-Wertes schaltbar (Proben #5, #6 und #7). Der Schalteffekt der kurzen PNIPAAm Blöcke konnte bedingt durch die größeren und mehr oder weniger „ausgefranst“ PAA Strukturen nicht mehr festgestellt werden.

Würde der „innere“ Block eine höhere Pfropfdichte aufweisen, wie Li et al. anhand ähnlicher Strukturen gezeigt haben^[129], dann wird „Rückfaltung“ wirksam unterdrückt. Im Falle der via Halogenaustausch hergestellten PET-g-PNIPAAm-b-PAA Proben trifft dies vermutlich zu (vgl. oberer Unterpunkt und Abbildung 3.30).

Anhand von Messungen der hydrodynamischen Schichtdicken der PET-g-PAA-b-PNIPAAm Proben bei 23°C und pH7 konnte im Vergleich zu PET-g-PAA Proben mit vergleichbar großem PAA Block eine Vergrößerung der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke von bis zu 20 %, verursacht durch den „äußeren“ PNIPAAm Block, festgestellt werden. Ebenso durch Analyse von Proben dieser Sequenz via Messung des transmembranen Strömungspotentials konnte belegt werden, dass das gepfropfte PNIPAAm quantitativ auf

den Kettenenden des „inneren“ PAA Blocks verteilt ist (vgl. Abbildung 3.36b). Ab pH-Werten von ≥ 7 liegt der PAA Block vollkommen deprotoniert vor und kann keine Komplexe mit dem „äußeren“ PNIPAAm Block bilden; dieser liegt dann vollständig gequollen vor und kann so die Ladung des „inneren“ PAA Blocks wirkungsvoll abschirmen. Liegt das PNIPAAm bei kleineren pH-Werten im Komplex vor, so schauen zahlreiche Ladungen des PAA Blocks durch und das Potential ist negativ.

Beispielsweise funktionalisierten Lindqvist et al. Filterpapier aus Zellulose mit NIPAAm und 4-Vinylpyridin via ATRP, um „intelligente“, dual-responsive Oberflächen mit reversibel änderbaren Benetzungseigenschaften herzustellen^[73]. Poly(4-vinylpyridin) besitzt einen pK_a Wert von $\sim 5,2$ und liegt im Gegensatz zu PAA im sauren Bereich gequollen vor (vgl. 1.3). Diese Gruppe behauptete, dass die Synthese in beiden Sequenzen erfolgreich zu Diblockstrukturen geführt hat. Die Resultate der vorliegenden Arbeit erlauben an dieser Stelle die klare Aussage, dass dies nur bei der Pfropfung von NIPAAm auf Poly(4-vinylpyridin) tatsächlich stattgefunden haben kann. Bei Pfropfung von 4-Vinylpyridin auf die mit PNIPAAm funktionalisierte Oberfläche wurden demnach gemischte Bürsten erhalten. Da diese Strukturen jedoch auch, wie Schema 4.2 zeigt, analog zu Diblockpfropfcopolymeren auf beide Stimuli reagieren können, ist es ohne weitergehende Analyseverfahren nicht möglich, eine Strukturaufklärung durchzuführen. Ebenso pfropften Yu et al. 2-Vinylpyridin und tBA in beiden Sequenzen auf Silizium^[47, 48]. Auch hier muss die Pfropfung von 2-Vinylpyridin auf die PtBA Oberfläche zu gemischten Bürsten geführt haben. Beide Gruppen hätten nur mittels Durchführung eines „Halogentausches“ die eigentlich angestrebten Strukturen in diesen Sequenzen herstellen können (vgl. 1.1.4).

Weiterhin wurde das Lösemittel in Anlehnung an Li et al.^[99] und Tomlinson^[98] et al. zur Synthese von PET-g-PtBA-b-PNIPAAm angepasst, wobei in beiden Arbeiten gezeigt werden konnte, dass die Synthese von Diblockpfropfcopolymeren bei variierter Lösemittelzusammensetzung begünstigt bzw. überhaupt erst ermöglicht wird. Der resultierende Funktionalisierungsgrad vom „äußeren“ PNIPAAm Block konnte auf diese Weise durch Verwendung eines 1:1 Gemisches von 2-Butanon / DMF (v/v) anstatt reinem DMF leicht erhöht werden (vgl. Abbildung 3.31). Dies ist vermutlich auf die bessere Löslichkeit des PtBA Pfropfcopolymers in der NIPAAm / DMF Lösung nach Zugabe des Ketons, und einer somit besseren Erreichbarkeit der aktiven Kettenenden zurückzuführen. Hierzu können die Abstände der Punkte von DMF, NIPAAm, PtBA und Aceton in

Abbildung 4.4, einer Auftragung der „Hansen-Löslichkeitsparameter“, in einem exemplarischen Vergleich beurteilt werden.

4.4.3 Vergleich der Schalteffekte bei Variation von Porengröße und Pfropfdichte

Bei den obigen Betrachtungen konnten stets nur die Reaktionsbedingungen mit den trockenen Schichtdicken auf den Membranen in Relation gesetzt werden. Eine detaillierte Aussage über die innere Struktur der Pfropfcopolymere kann anhand gravimetrischer Daten somit nicht gemacht werden. Hierzu wurden nahezu alle synthetisierten Membranen via Messung der Flüssigkeitspermeabilität in den Konformationen *gequollen* und *nass kollabiert* vs. trockene Schichtdicke, gravimetrisch ermittelt, charakterisiert (vgl. 3.2.2 und 3.3.3). Die Angabe der Absolutwerte vom „Schalteffekt“ der Proben erfolgt nach einem, im Abschnitt 4.1.1 / Unterpunkt *Flüssigkeitspermeabilität vs. Gravimetrie*, bereits erklärten Zusammenhang.

Generelle Eigenschaft der via ATRP erzeugten Pfropfschichten vs. Photografting

Die auf dem Basispolymer PET mit Hilfe der oberflächeninitiierten ATRP eingeführten Pfropfschichten sind im Vergleich zu jenen, erzeugt via Photografting, im gequollenen Zustand erheblich dichter. Für PNIPAAm betrug die mittlere Dichte des gepfropften Polymers auf PET 420 Membranen mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br aus System A $\sim 0,37 \text{ g/cm}^2$ ($\sim 0,44 \text{ g/cm}^3$ in PET 1000) und für System B $\sim 0,55 \text{ g/cm}^3$ (für PET 1000 identisch) jeweils gequollen in Reinstwasser bei 23°C. Dies entspricht Schalteffekten von $\sim 3,2$ und ~ 2 , respektive, wie in den folgenden Unterpunkten sukzessive diskutiert wird. Im Falle von PAA, synthetisiert über PtBA aus System B, zeigten sich Werte um $\sim 0,2 \text{ g/cm}^3$ (Schalteffekt ~ 6), gemessen in pH7 Puffer (4,4 mmol/L Salz). Die Angabe dieser „Referenzdaten“ bezieht sich auf Pfropfcopolymer, welches unter geringer bis mäßiger Beeinflussung der konkaven Porengeometrie quillt. Werden hingegen diese beiden Pfropfcopolymere via Photografting in PET 400 oder 420 Membranen eingeführt, so konnte für PAA 0,03 bis 0,1 g/cm^3 und für PNIPAAm gerade nur $\sim 0,06 \text{ g/cm}^2$ festgestellt werden^[12, 13, 86]; die Schalteffekte liegen somit um ~ 16 ^[13]. Fänger et al. ermittelten für leicht vernetztes PNIPAAm Hydrogel bei 25°C unter freier Quellung in Reinstwasser einen Wert von $\sim 0,03 \text{ g/cm}^3$ ^[130], was einem Schalteffekt von ~ 37 entspricht.

Oberflächengebundene Polymerketten in Zylinderporen

Wie im Abschnitt 4.4.1 ausführlich diskutiert, kommt es bei oberflächeninitiiertem Kettenwachstum in konkaven bzw. zylindrischen Geometrien zu Effekten, welche durch die Porengröße des Substrates, die eingeführte Pfropfdichte und Natur des Reaktionssystems bestimmt werden. Ebenso spiegeln sich diese Einflüsse im Verhalten der Polymerketten beim Wechsel der Konformation in einem Lösemittel, induziert durch einen entsprechenden Stimulus, wieder. Der Unterschied zu planaren Oberflächen ist, dass sich die Ketten mit steigender Länge bei gegebenem Porendurchmesser beim Aufquellen stets näher kommen, sie sind jedoch hierbei in gewissem Maße in der Lage, einander entweder in lateraler Richtung „auszuweichen“ oder sich in Richtung Porenzentrum zu „strecken“.

Das Verhalten von stimuli-responsiven Strukturen ist sowohl Gegenstand experimenteller als auch theoretischer Untersuchungen^[131, 132]. Dimitrov et al.^[128] stellten eine so genannte „Scaling-Theorie“ vor, welche anhand von Simulationen der Moleküldynamik in Anlehnung an Alexander^[133] und de Gennes et al.^[134] entwickelt wurde. Hierbei wurden bei den Simulationen die Parameter Porendurchmesser im Verhältnis zur Kettenlänge und Pfropfdichte variiert. Diese Annahmen gelten für oberflächengebundene Polymerketten im Inneren von Zylinderporen, welche in einem guten Lösemittel aufquellen. Abbildung 4.12 zeigt eine schematische Darstellung der resultierenden „Regime“ der Polymerketten nach diesem Vorschlag. Die in der vorliegenden Arbeit variierten Parameter sind empirisch anhand von nummerierten Pfeilen vergleichend eingezeichnet, um somit die festgestellten Messergebnisse deuten und analysieren zu können.

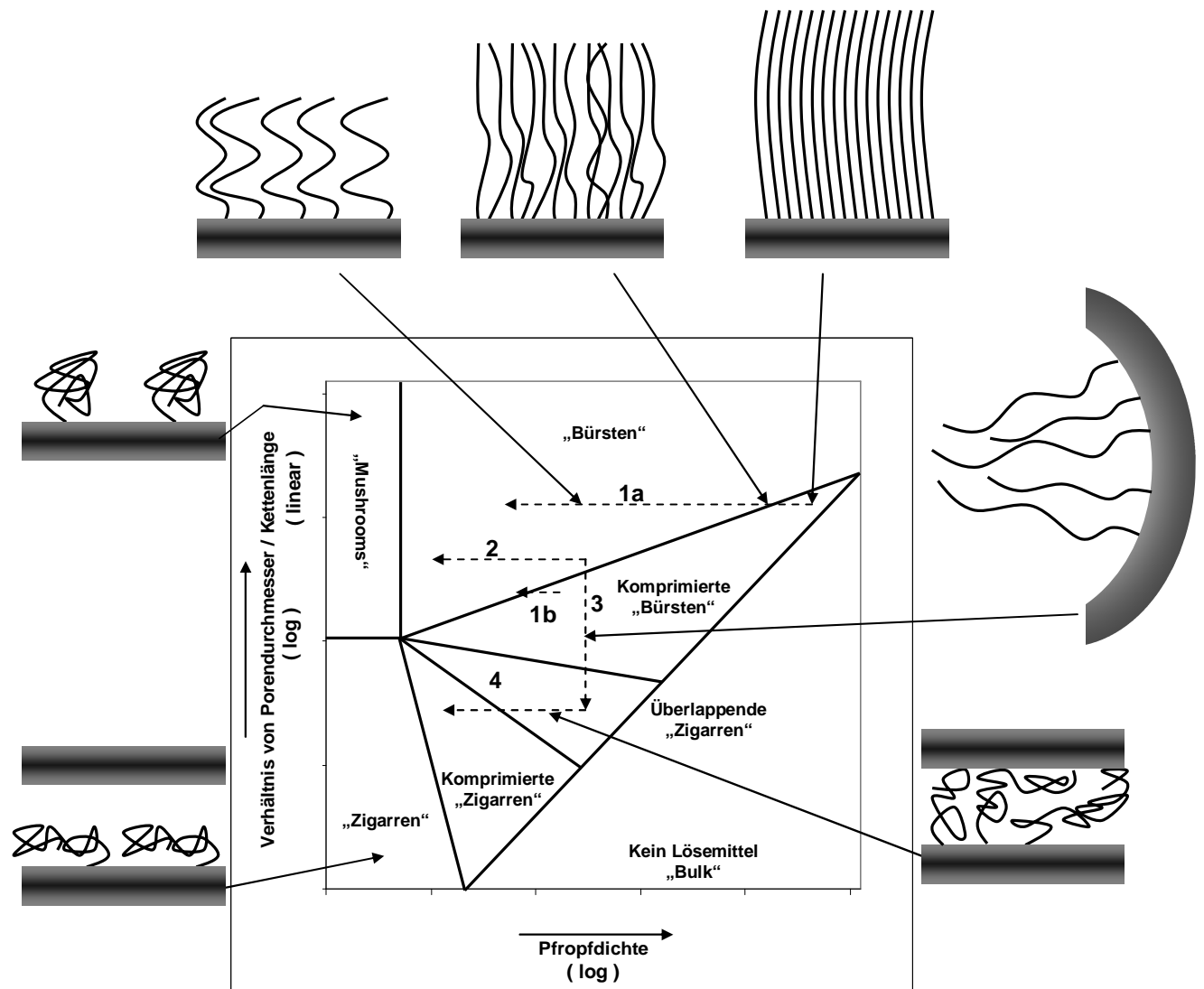


Abbildung 4.12: Darstellung des Verhältnisses vom Porendurchmesser zur Kettenlänge als Funktion der Pfropfdichte sowie Bezeichnungen der resultierenden „Regime“ nach Dimitrov et al.. Eine Bewegung entlang der x-Achse bedeutet eine Variation der Pfropfdichte bei konstantem Verhältnis von Porendurchmesser zu Kettenlänge, während eine Bewegung entlang der y-Achse dem umgekehrten Fall entspricht. Pfeil 1a: DMF / Me₆TREN / CuCl (System B); Pfeil 1b: DMF / Me₆TREN / CuBr. Pfeile 2, 3 und 4: System A.

Eine Beschreibung der Vorgänge, die durch Abbildung 4.12 anschaulich dargestellt sind, wird anhand der mittels Messung der Membranpermeabilität erhaltenen Daten in den folgenden Unterpunkten detailliert diskutiert.

Schalteffekte bei konstanter Porengröße und variiertter Pfropfdichte

Zunächst wurden zur Analyse der synthetisierten Pfropfcopolymere Daten zweier PET-g-PNIPAAm Probensätze herangezogen, welche jeweils bei konstanter Monomerkonzentration von 4,25 mol/L NIPAAm in DMF sowie konstanter Reaktionszeit (60 Minuten), aber variiertter Pfropfdichte hergestellt wurden. Da die Synthese in DMF langsam und kontrolliert verläuft, sollten die Ketten gemäß dieser Bedingung innerhalb eines Satzes gleichlang sein; somit ist eine zusammenfassende Übersicht, gegeben durch Abbildung 4.13, möglich. Die Zahlenwerte der Schalteffekte entsprechen den Steigungen, welche bei Regression der Messwerte von Proben einer Zeitreihe bei konstanter Pfropfdichte erhalten wurden; der Schalteffekt war hierbei unabhängig von der Reaktionszeit.

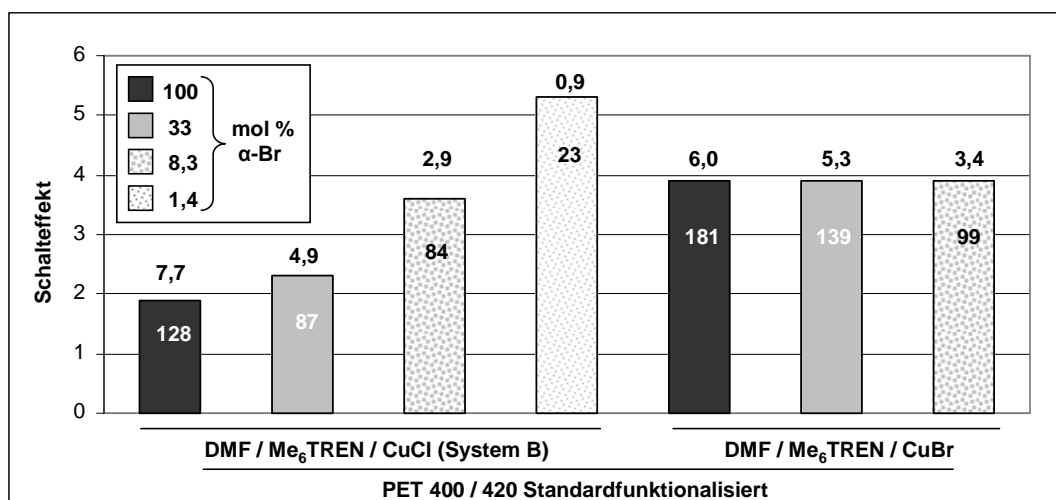


Abbildung 4.13: Schalteffekte ausgewählter PET 400 und 420 Proben, synthetisiert bei 4,25 mol/L NIPAAm und 60 Minuten Reaktionszeit (nur 100 mol % Probe CuBr 40 Minuten) bei variiertter Pfropfdichte. Zahlenwerte innerhalb der Säulen: Effektive hydrodynamische Schichtdicken bei 23°C in Reinstwasser [nm]; außerhalb: Funktionalisierungsgrade [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$].

Die Darstellung der Situationen der Pfropfcopolymere in Abbildung 4.12 entlang des Pfeils 1a zeigt, dass es generell gleich zu Beginn der Absenkung der Pfropfdichte im Regime der „Bürsten“ zu einer kontinuierlichen Abnahme der gequollenen Schichtdicke kommt, wobei die Ketten in jedem Verdünnungsschritt die gleiche Länge aufweisen. Dieses Verhalten wurde von Genzer et al.^[135] als so genanntes „Bürstenverhalten“ beschrieben, gezeigt anhand von Polyacrylamid, welches via ATRP auf Siliziumträgern mit variiertter Pfropfdichte bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen aufgepfropft wurde. Die Daten der in Abbildung 4.13 präsentierten Proben bestätigen dies ebenfalls. Liegt das Pfropfcopolymer in einer sehr dicht gepackten Form vor und somit im Bereich der „komprimierten Bürsten“, hat eine Abnahme der Pfropfdichte zwar eine Abnahme der absoluten Höhe zur Folge, der Schalteffekt bleibt

jedoch zunächst gleich. Es kommt hier offenbar zu einem leichten Stauchen der Ketten, wobei der Anteil des Lösemittels zwischen ihnen annähernd gleich bleibt. Aus diesem Grund konnte bei den PET-g-PNIPAAm-b-PNIPAAm Blockproben im Vergleich zu den Proben, die ohne Unterbrechung gepfropft wurden, kein unterschiedliches Verhalten festgestellt werden, obwohl bei der Reinitiiierung einige Kettenenden verloren wurden und somit der Anstieg des Funktionalisierungsgrades vs. Reaktionszeit kleiner wurde. Gleiches gilt, wie im vorherigen Abschnitt 4.4.2 anhand von Versuchen zur Reinitiiierung gezeigt werden konnte, wenn mit 2 mol/L anstatt 4,25 mol/L direkt von der Oberfläche gepfropft wurde. Diese Proben besitzen, obwohl die resultierende Pfropfdichte geringer ist, den gleichen Schalteffekt. Erst bei weiterer Absenkung der Pfropfdichte steigt der Anteil des Lösemittels zwischen den Ketten und der Schalteffekt wird beim Kollabieren der Schicht größer; dieser Effekt setzt in System B ab einer Verdünnung von 8,3 % mol % α -Br ein. Wäre in System B bei 100 mol % α -Br die Monomerkonzentration deutlich kleiner als 2 mol/L gewählt worden, so wäre dieser Effekt möglicherweise ebenfalls eingetreten.

Der Schalteffekt der via CuBr erzeugten Schichten ist mit $\sim 3,9$ erheblich größer, somit ist die Pfropfdichte kleiner als die der Proben aus System B. Zusammen mit dem Aspekt, dass die Ketten der CuBr Proben länger sind, können diese in guter Näherung mit der Lage des Pfeils 1b in Abbildung 4.12 eingeordnet werden. Nach Dimitrov et al. wird diese Struktur dann wieder als „komprimierte Bürste“ bezeichnet. Dies erklärt, warum selbst bei einer Verdünnung von 8,3 mol % α -Br keine Änderung des Schalteffektes beobachtet wurde. Im Falle der Proben aus System A nimmt bei Absenkung des Initiators der Schalteffekt sofort zu, darum können diese Proben in Abbildung 4.12 exemplarisch entlang des Pfeils 2 im Diagramm platziert werden.

Genzer et al.^[135] zeigten bei Ihren Experimenten weiterhin, dass die absolute Höhe der in Reinstwasser gequollenen Schichten bei kleiner werdender Pfropfdichte nicht weiter sinkt, wenn ein Wert von $\sim 0,065$ Ketten / nm² erreicht wurde. So blieb die Schichtdicke im gequollenen Zustand aufgrund des ab dort vorliegenden „Mushroom“ Regimes konstant, während die trockene Schichtdicke weiter abnahm. Im Falle der für diese Arbeit hergestellten Proben mit sinkender Initiator-dichte, gepfropft unter sonst gleichen Bedingungen, nahm wie auch der Funktionalisierungsgrad die absolute Schichtdicke im gequollenen Zustand stets ab. Bei diesen Proben lagen selbst bei größten Verdünnungen von ~ 2 mol % α -Br demnach ausschließlich „Bürsten“ vor. Die PET Membranen mit Standardfunktionalisierungen und

100 mol % α -Br stellen ~ 1 Initiatorgruppe / nm² zur Verfügung. Ausgehend von diesem Wert würde durch Einsatz von 2 mol % α -Br und vollständiger Nutzung des stark verdünnten Initiators auf der Oberfläche eine Pfropfdichte von $\sim 0,02$ Ketten / nm², bei Vernachlässigung des Reaktivitätsunterschiedes verschiedener Monomere, resultieren (vgl. 4.4.1). Die Pfropfschichten von Genzer et al. besaßen jedoch selbst bei hoher Initiatordichte eine gequollene Schichtdicke von nicht mehr als ~ 25 nm. Hingegen weisen die Pfropfschichten auf dem PET bei vielen Versuchsreihen, beginnend mit 100 mol %, eine um das Vielfache größere gequollene Schichtdicke auf. Darum konnten sich aufgrund der erheblich längeren Ketten keine „Mushrooms“ ausbilden. Somit kreuzen die Pfeile 1a, 1b, und 2 in Abbildung 4.12 nicht die Linie, welche den Übergang vom „Bürsten“ zum „Mushroom“ Regime beschreibt.

Schalteffekte bei variiertem Monomerkonzentration und Reaktionszeit aus System A

Da im Rahmen von System A nur aus Testzwecken ein vergleichbares Probenpaar reinitiiert wurde, liegen für eine Analyse im Hinblick auf die eingeführte Pfropfdichte bei Variation der Konzentration, wie es für System B gelang, zu wenige Daten vor (vgl. 4.4.2). Hierzu können jedoch anhand von Messungen der Membranpermeabilität Aussagen getroffen werden. In System A ist die Monomerkonzentration zwischen 0,25 und 3,9 mol/L (~ 16 fach), und somit über einen weitaus größeren Bereich variiert worden, als es in System B der Fall war (2 und 4,25 mol/L). Allein in PET 420 konnten die Schalteffekte von Proben mit variierten Reaktionszeiten im Bereich von 1 bis 120 Minuten und variierten Konzentrationen von 0,25 bis 1,25 mol/L vergleichend untersucht werden. Die Schalteffekte von allen erhaltenen Proben einer Variante der Funktionalisierung waren unabhängig von diesen Variationen gleich. Die Anzahl der zunächst nach der Initiierung in System A vom Substrat pro Fläche empor wachsenden Ketten, welche für den Schalteffekt und den Funktionalisierungsgrad der Proben verantwortlich sind, muss demnach im Gegensatz zu System B stets gleich sein. Nimmt man nun an, dass auch in System A die Wachstumsgeschwindigkeit der Ketten analog zu System B von der Konzentration unabhängig ist, so ist die Konkurrenz zwischen Monomieranlagerung und Rekombination aktivierter Ketten in den ersten Minuten des starken Anstiegs des Funktionalisierungsgrades hier das entscheidende Kriterium für die resultierende Schichtdicke. Ist weniger Monomer anwesend, so werden die Ketten kürzer, weil die Rekombinationen begünstigt sind. Bei Anhebung der Konzentration werden diese entsprechend unterdrückt und die Ketten haben in den ersten Minuten mehr Zeit zu wachsen.

Die resultierende Verteilung über die Schichtdicke muss aber, weil der Schalteffekt aller Proben aus System A gleich ist, ähnlich sein.

Schalteffekte kurzer Ketten bei variierter Pfropfdichte und Porengröße

Um eine Analyse vom Einfluss der zylindrischen Substratgeometrie durchzuführen, wurden im nächsten Schritt Proben ausgewählt, welche eine im Verhältnis zum Porendurchmesser kleine effektive hydrodynamische Schichtdicke aufwiesen. Somit können Effekte in diesem Bereich genauer untersucht werden. Die folgende Abbildung 4.14 fasst die erhaltenen Schalteffekte derartiger Proben zusammen. Die Schalteffekte entsprechen hier erneut den gemeinsamen Anstiegen, welche von Proben der jeweiligen Funktionalisierungsvariante bei variierter Monomerkonzentration bzw. Reaktionszeit ermittelt wurden.

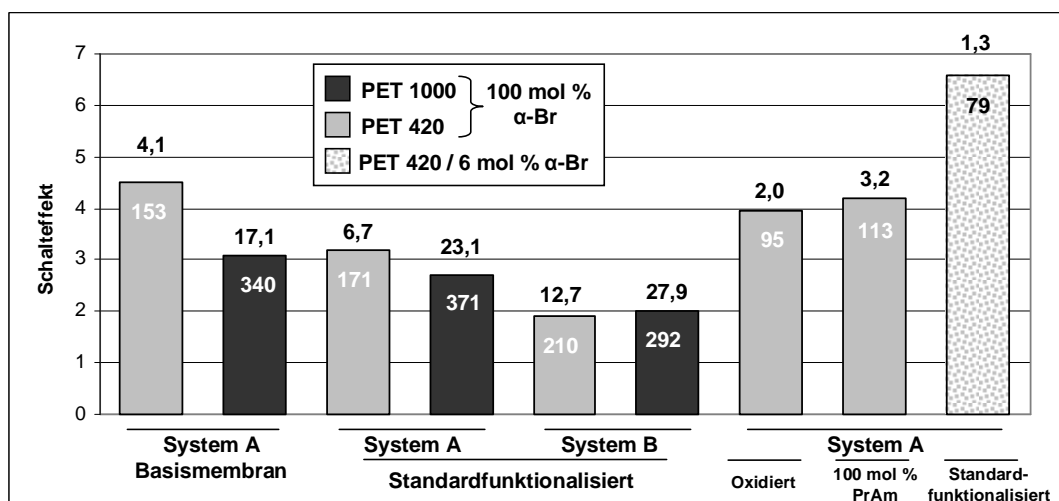


Abbildung 4.14: Schalteffekte ausgewählter PET 420 und 1000 Proben mit gepfropftem PNIPAAm bei variierter Pfropfdichte. Zahlenwerte innerhalb der Säulen: effektive hydrodynamische Schichtdicken bei 23°C in Reinstwasser [nm]; außerhalb: Funktionalisierungsgrade [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$].

Zunächst lässt sich feststellen, dass die Probensynthese via System B zur dichtesten Struktur des Pfropfcopolymers führt, da die Schalteffekte der Proben mit Abstand die kleinsten sind. Es zeigt sich klar, dass der Schalteffekt der System A Proben beim Wechsel von PET 420 auf PET 1000 kleiner wird. Die Pfropfdichte ist jeweils konstant, der Radius der Poren ist jedoch deutlich größer. Dies kann besonders bei den gepfropften Basismembranen beobachtet werden, da sich die Polymerketten hier aufgrund der weniger dichten Struktur noch stärker in lateraler Richtung ausbreiten kann. In vorangegangenen Arbeiten konnte dieses Verhalten ebenfalls bei via Photografting hergestellten PET-g-PNIPAAm Membranen dieser Porengrößen festgestellt werden^[13]. Via System B hergestelltes Pfropfcopolymer zeigt hingegen keine Änderung des Schalteffektes, wenn die Poren vergrößert werden; hier ist

aufgrund der dichten Struktur keine laterale Ausbreitung möglich. Wird von oxidierten PET 420 bzw. 100 mol % PrAm (Aminierung) Proben gepfropft, so zeigt sich im Hinblick auf den Schalteffekt, verglichen mit den PET 420 Basismembranen, ein ähnliches Verhalten. Wenn der Initiator, beispielsweise wie in Abbildung 4.14 gezeigt, auf Membranen mit Standardfunktionalisierung auf 6 mol % α -Br stark verdünnt wird, so steigt der Schalteffekt merklich an; die Monomerkonzentration war hierbei 1,25 mol/L. Die in den Abbildungen 3.5 und 4.7 präsentierten PET-g-PNIPAAm Proben ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), synthetisiert in System A mit 17 mol % Kupfer(II), zeigten keinen Schalteffekt, da die Ketten sehr kurz und dicht gepackt sind. Es konnte hierbei im gequollenen Zustand keine messbare Veränderung des Porendurchmessers im Vergleich zu Membranen ohne Pfropfcopolymer festgestellt werden.

Schalteffekte langer Ketten bei variiert Porengröße und Pfropfdichte

Dimitrov et al. stellten das durch Abbildung 4.12 gegebene Schema unter der Annahme einer monodispersen Verteilung der Kettenlängen auf. Im Falle von Pfropfschichten, welche via System A erzeugt wurden, kommt es sicherlich zu Abweichungen von diesem Idealbild. Werden die Ketten länger, so kommt es zu deutlich vergrößerten Schalteffekten. Dieser Effekt lässt sich anhand von Pfeil 3 im Bereich der „komprimierten Bürsten“ einordnen. Einen Erklärungsansatz für den in diesem Falle vergrößerten Schalteffekt lässt sich damit begründen, dass die Ketten in die Länge gezogen werden; somit wird ein Teil der längeren Ketten in Richtung des Zentrums der Pore verlagert. Abbildung 4.15 zeigt hierzu eine Übersicht ausgewählter Proben, bei welchen diese Schwelle durch eine entsprechende Reaktionszeit bzw. Monomerkonzentration erreicht wurde. Tabelle 4.2 fasst die zugehörigen Reaktionsbedingungen als Richtwertangaben zusammen.

Tabelle 4.2: Daten der Syntheseparameter Monomerkonzentration und Reaktionszeit der in Abbildung 4.15 vorgestellten Proben.

# Probe	Monomerkonzentration [mol/L]	Reaktionszeit [min]
I	1,25	40
II	3,9	40
III	2,5	40
IV	3,9	120
V	4,25	180
VI	2,6	40
VII	2,6	20

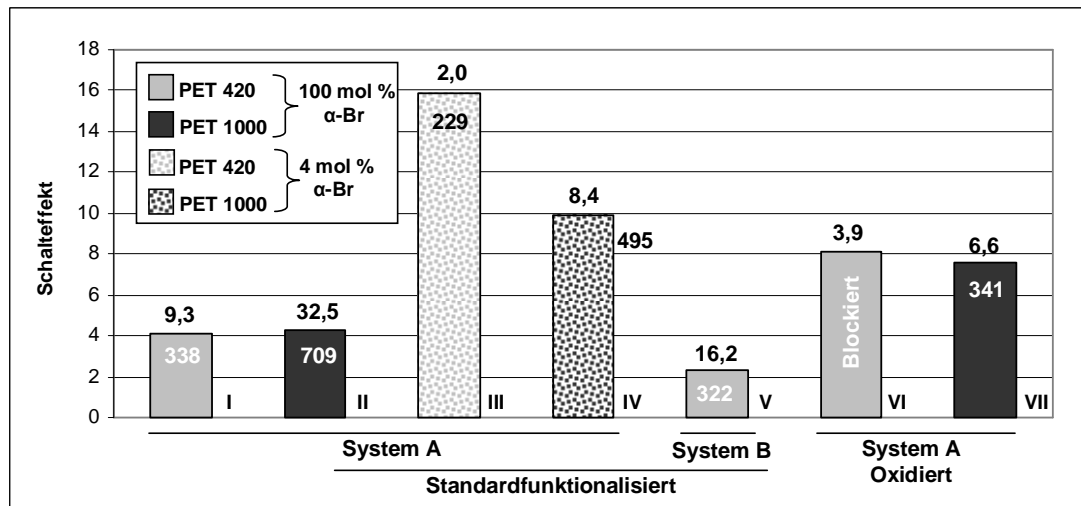


Abbildung 4.15: Schalteffekte ausgewählter PET 420 und 1000 Proben mit gepfropftem PNIPAAm bei variierter Pfropfdichte mit langen Polymerketten. Zahlenwerte innerhalb der Säulen: Effektive hydrodynamische Schichtdicken bei 23°C in Reinstwasser [nm]; außerhalb: Funktionalisierungsgrade [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] sowie Laufnummer zur Probenbezeichnung.

Wurde die Reaktionszeit oder die Monomerkonzentration in Anlehnung an die Daten der Proben #I, #II und #V in Tabelle 4.2 geringfügig kleiner gewählt, so verhielten sich die resultierenden Proben analog zu den Werten, welche in der vorhergehenden Abbildung 4.14 aufgelistet wurden. Eine weitere Anhebung der Reaktionszeit (bzw. Konzentration bei Probe #I) führte zum Verschluss der Poren. Wurden PET 400 und 420 Membranen aus System B gepfropft (Probe #V), so konnten diese ~60 % höhere Funktionalisierungsgrade besitzen (~16 vs. ~10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), bis dieser Fall eintrat. Hier ist die Vergrößerung des Schalteffektes deutlich kleiner (vgl. Abbildung 4.14). Die Polymerketten aus System B sind deutlich kürzer und dichter gepfropft; sie können sich bei steigender Schichtdicke nicht weiter strecken, da dieser Zustand bereits vorliegt. Bei PET 1000 konnte in System B selbst bei der größten erreichten Schichtdicke im gequollenen Zustand von ~390 nm (~33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) im Vergleich zu Proben mit kleineren Werten keine Abweichung vom gemeinsamen Anstieg festgestellt werden. Die Ketten ragten nicht weit genug in die Poren, somit war ein Verschluss von PET 1000 in System B nicht möglich.

Bei den Proben #I und #II in Abbildung 4.15 relativiert sich der Unterschied aufgrund der Polymermenge in den Poren, welcher in Abbildung 4.14 bei Wechsel von PET 420 auf PET 1000 bei gleich bleibendem Verhältnis von Schichtdicke und Radius gezeigt ist. Dieser Effekt ist jedoch bei den dünner gepfropften Proben #III und #IV mit 4 mol % α -Br noch deutlich zu sehen, obwohl hier aufgrund der Reaktionsbedingungen viel längere Ketten in den Poren vorhanden sind. Insgesamt ist das verbleibende Raumangebot hier noch so groß,

dass ebenso eine Ausbreitung in lateraler Richtung erfolgen kann. Im Falle von Probe #VI wäre der festgestellte Schalteffekt vermutlich auch größer gewesen als jener von Probe #VII, hierbei war die Porendimension jedoch erschöpft; es erfolgte Verschluss.

Bei den Proben #III, #IV, #VI und #VII war diese „Schwelle“ zu größeren Schalteffekten vornehmlich von der Monomerkonzentration abhängig. War diese nicht hoch genug, so wurden die Ketten nicht ausreichend lang bzw. die Polymermenge in den Poren war nicht hoch genug; die verdünnten und zudem kurzen Ketten erreichen nicht den zentralen Porenbereich (siehe 6 mol % α -Br Probe aus Abbildung 4.14).

Pfropfte man PET 420 mit 100 mol % α -Br unter den Bedingungen der Probe #III, so war jede Probe im gequollenen Zustand dicht, selbst bei Anlegen von 4,5 bar Stickstoffdruck, was gleichbedeutend damit ist, dass die Ketten hierbei mindestens die Länge des Porenradius besitzen müssen (≥ 400 nm). Bei Probe #III wurden aufgrund der lateralen Ausbreitung der dünner gepfropften Ketten (4 mol % α -Br) ~ 230 nm Schichtdicke festgestellt. Der Schalteffekt war aber aufgrund der hierbei vorliegenden geringen mittleren Dichte des gepfropften Polymers von $\sim 0,08$ g/cm³ groß. Im Falle der Synthesekonditionen von Probe #II (PET 1000) waren bei hydrostatischem Druck ~ 50 % der Proben gerade noch durchlässig. Weiterhin zeigte Probe #IV (4 mol % α -Br) ~ 500 nm Schichtdicke, dies entspricht einer mittleren Dichte von $\sim 0,12$ g/cm³, da die Ketten aufgrund der geringeren Krümmung der Porenwände im Vergleich zu PET 420 weniger in Richtung Porenzentrum gedrückt werden.

Die Polymerketten müssen zum Blockieren einer PET 1000 Membran schon ~ 950 nm lang sein und zudem dicht gepfropft. Geht man davon aus, dass eine Monomereinheit $\sim 0,3$ nm lang ist, hätten demnach die längsten PNIPAAm Ketten ein Molekulgewicht von $\sim 3,6 \cdot 10^5$ g/mol; für PNIPAAm ein verhältnismäßig hoher Wert^[32]. Durch ein Absenken der Konzentration des Initiators im Verhältnis zu Monomer und Katalysator wird erwartungsgemäß eine sprunghaft größere Molekülmasse erzielt. Mao et al. haben 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat via ATRP in Lösung polymerisiert. In dieser Arbeit wurde das Verhältnis Monomer : Initiator : Katalysator : Ligand mit 1800 : 1 : 1 : 1 eingestellt^[136]. Das Ergebnis nach 24 Stunden ATRP bei 50°C war eine Molekulgewicht von $\sim 1,1 \cdot 10^6$ g/mol mit einer Polydispersität von 1,26. Bei einer heterogenen Reaktion steht den wenigen Initiatorgruppen auf der Oberfläche gleichermaßen ein großer Überschuss an Monomer und

Katalysator gegenüber. Die Beobachtungen auf den Membranen bestätigen diesen Trend im Bezug auf die resultierende große Kettenlänge.

Schalteffekte bei Kettenlängen \geq Porendurchmesser

Werden nun die Poren im Verhältnis zur Kettenlänge immer kleiner, so können weitere Effekte beobachtet werden. Der Schalteffekt von PET-g-PNIPAAm Membranen ist, wie oben diskutiert, innerhalb einer Serie mit kurzen Ketten bei hoher Pfropfdichte bis zu einem bestimmten Wert des Funktionalisierungsgrades von diesem unabhängig. PET-g-PAA Membranen mit kleinen Funktionalisierungsgraden zeigten jedoch im Vergleich zu Proben mit größeren trockenen Schichtdicken eine besonders ausgeprägte Fähigkeit zu quellen. Tabelle 4.3 fasst Daten ausgewählter PET-g-PAA Proben im Vergleich zu PET-g-PNIPAAm Proben gleicher Reaktionszeit zusammen.

Tabelle 4.3: Vergleich der gemessenen effektiven hydrodynamischen Schichtdicken von Pfropfcopolymer aus System B, PET-g-PAA (23°C / pH7) und PET-g-PNIPAAm (23°C / Reinstwasser). Alle Proben mit Standardfunktionalisierung und 100 mol % α -Br.

Membran	Monomer-konzentration [mol/L]	Reaktionszeit [min]	Effektive hydrodynamische Schichtdicke [nm]	Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
PET-g-PAA 420	2	20	68	0,7
	2	120	103	4,2
PET-g-PAA 100	1	20	47	2,9
PET-g-PNIPAAm 420	4,25	20	54	2,8
	4,25	120	210	12,7

Generell ist erkennbar, dass PAA in PET 420 aufgrund des im Vergleich zu PNIPAAm höheren Quelldrucks einen größeren Schalteffekt zeigt (vgl. 3.3.3). Das Wachstum der PAA bzw. PtBA Ketten erfolgt bei der Synthese aufgrund der höheren Reaktivität von tBA im Vergleich zu NIPAAm schneller. Bei Gegenüberstellung der Daten beider Pfropfcopolymere in PET 420 bei beiden Reaktionszeiten zeigt sich jedoch, dass PAA nicht wie PNIPAAm entsprechend des größeren Funktionalisierungsgrades auch eine größere effektive hydrodynamische Schichtdicke aufweist. In PET 100 kommt es ungeachtet des stark erhöhten Funktionalisierungsgrades (vgl. 4.4.1) verstärkt zu diesem Effekt. Bei PET 100 vs. PET 420 mit 20 Minuten Reaktionszeit wurde eine um 30 % verkleinerte Quellung festgestellt; die PAA Ketten sollten aufgrund der Bedingungen gleichlang sein.

Das PNIPAAm besitzt nach 120 Minuten eine Schichtdicke von 210 nm, die Bürsten weisen hierbei eine hohe Dichte auf und stehen fast aufrecht; dies liefert einen guten Anhaltspunkt im Bezug auf deren absolute Länge. Geht man nun davon aus, dass tBA um ein vielfaches reaktiver ist als NIPAAm, so liegt die resultierende Kettenlänge der PAA vermutlich im Bereich des Porendurchmessers. Aufgrund der niedrigen Pfropfdichte bevorzugen die PAA Ketten den oberflächennahen Bereich der Poren mit der geringsten Krümmung um dort auch in lateraler Richtung zu quellen; diese Situation kann anhand von Pfeil 4 in Abbildung 4.12 verstanden werden. Besitzt ein Pfropfcopolymer wie PNIPAAm einen kleineren Quelldruck, so zeigt es bei kleiner Pfropfdichte und bei im Verhältnis zum Porendurchmesser langen Ketten kein Schalteffekt. Die Ketten befinden sich hierbei, ausgebreitet in lateraler Richtung, schon zu sehr in Oberflächennähe. Somit geht das „Kollabieren“ mit keiner großen Änderung der Schichtdicke einher. Tabelle 4.4 zeigt einen exemplarischen Vergleich einer Probe aus einer solchen Serie mit dem Ergebnis einer Referenzprobe. Diese wurde bei gleicher Monomerkonzentration und Reaktionszeit hergestellt. Aufgrund der geringen Pfropfdichte in PET 100 kann angenommen werden, dass die Ketten beider Proben hierbei eine vergleichbare Länge besitzen.

Tabelle 4.4: Effektive hydrodynamischen Schichtdicken von PNIPAAm Pfropfcopolymer (23°C / Reinstwasser) zweier exemplarischer Proben mit Standardfunktionalisierung aus System A bei Verkleinerung von Porengröße und Pfropfdichte sowie konstanter Kettenlänge; 1 mol/L NIPAAm und 40 Minuten Reaktionszeit.

Membran	Mol % α -Br	Effektive hydrodynamische Schichtdicke [nm]	Schalteffekt	Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
PET 420	100	223	~3,2	8,2
PET 100	4	20	~1	0,5

Vergleicht man die resultierenden Funktionalisierungsgrade bei Pfropfung mit 2,5 bzw. 2,6 mol/L nach ~40 Minuten Reaktionszeit von PET 1000 mit 100 mol % α -Br vs. PET 420 mit 4 mol % α -Br, so ergibt sich ein ähnliches Verhältnis dieser Werte (~1,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ vs. ~21 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Im Gegensatz dazu zeigen die 4 mol % α -Br Proben in PET 420 jedoch einen großen Schalteffekt (~16), weil die Ketten im Verhältnis zum Porendurchmesser kürzer waren.

PET-g-PMAA

Tendenziell zeigt PMAA Pfropfcopolymer in PET 5000 ein ähnliches Verhalten, wie PAA in den getesteten Membranen PET 420 und PET 100. Hierbei sind die Ketten jedoch so lang, das bereits bei der ersten Probe mit nur 15 Minuten Reaktionszeit bemerkenswerte $\sim 2,15 \mu\text{m}$ Kettenlänge festgestellt wurden. Die Krümmung der Substratoberfläche ist in den großen Poren deutlich kleiner; zusammen mit dem im Vergleich zu PAA weiter vergrößerten Quelldruck des PMAA Pfropfcopolymers stellen sich die (vermutlich $\sim 5\text{-}8$ mal längeren) Ketten unter diesen Bedingungen tendenziell mehr in Richtung Porenzentrum auf und führen zu einer großen gequollenen Schichtdicke. Bei Steigerung der Reaktionszeit von 15 auf 180 Minuten konnte bei den resultierenden Proben nur eine um $\sim 6\%$ vergrößerte gequollene Schichtdicke gemessen werden, obwohl sich der Funktionalisierungsgrad mehr als verdoppelte (vgl. Abbildungen 3.24b und 3.27b). PMAA zeigte wie auch PAA mit zunehmender Kettenlänge das Verhalten, sich lateral auszubreiten; ein Porenverschluss erfolgte ebenso nicht.

4.4.4 Messung der hydrodynamischen Schichtdicke unter Synthesekonditionen

Es wurden Versuche gemacht, die effektive hydrodynamische Schichtdicke von gepfropftem PNIPAAm in PET 420 Membranen, allerdings mit Einschränkungen im Rahmen der Möglichkeiten, unter Synthesekonditionen durchzuführen (vgl. 3.2.4). So waren beim Einsatz von Ultrafiltrationszellen (Fa. Amicon) aus Polyethersulfon nur Messungen mit Gemischen aus Methanol & Wasser bei variiertem Zusammensetzung möglich. Hingegen würden Messungen mit DMF oder Gemischen mit den verwendeten Monomeren das Zellenmaterial angreifen. Die Kenntnis des Verhaltens von PNIPAAm ist im System Methanol & Wasser jedoch von besonderer Relevanz, da es hierin eine LCST zeigt. So versagen an dieser Stelle Beurteilungen im Hinblick auf das Quellverhalten dieses Pfropfcopolymers mit Hilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter. Die Synthese des PNIPAAm Pfropfcopolymers wurde in dieser Arbeit in System A in Anlehnung an Plunkett et al.^[8] in einem Gemisch aus Methanol & Wasser (7:3) durchgeführt. Costa et al.^[5] führten Untersuchungen zur Löslichkeit von PNIPAAm via Trübungsmessung zur Ermittlung des so genannten „Cloud-Points“ durch. Dieser Punkt wurde anhand einer 1%igen PNIPAAm Lösung in Gemischen aus Methanol & Wasser ermittelt, wobei durch Variation der Temperatur das PNIPAAm aus der betreffenden Lösung ausgefällt wurde. Die folgende Abbildung 4.16 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe von Costa et al. anhand einer schematischen Darstellung.

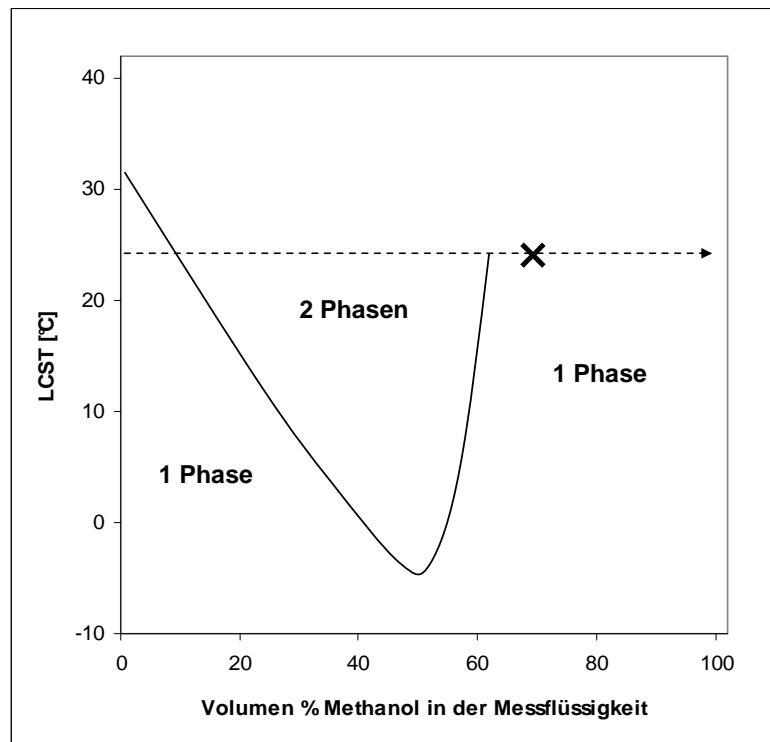
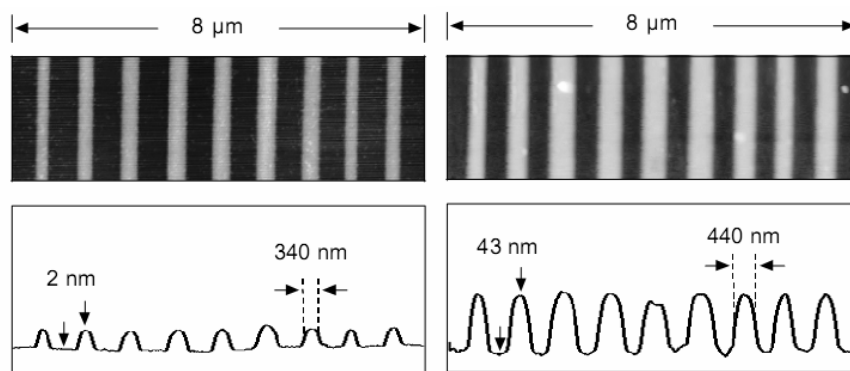


Abbildung 4.16: Auftragung der „Lower critical solution temperature“ (LCST) von PNIPAAm als Funktion des Volumenanteils von Methanol in der Messflüssigkeit (Gemisch: Methanol & Wasser) nach Costa et al.^[5]. × = Synthesetemperatur und Zusammensetzung des Lösemittelgemisches bei der Pfropfung von NIPAAm auf PET in System A, ----- = Isothermer Messweg für 23°C aus Abbildung 3.20.

Die in Abbildung 3.20 präsentierten Messergebnisse für oberflächenfixiertes PNIPAAm Pfropfcopolymer zeigen keinen signifikanten Unterschied zu dem von Costa et al. festgestellten Verhalten einer verdünnten PNIPAAm Lösung; bei den Messungen der Membranpermeabilität bei 23°C konnte gezeigt werden, dass das PNIPAAm im Bereich von 20 bis 60 vol. % Methanol nicht gequollen vorliegt. In Abbildung 4.16 ist jedoch der Einfluss des Monomergehaltes der Lösung nicht enthalten. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass diese Auftragung ein guter Anhaltspunkt ist; dies trifft vermutlich besonders bei Nutzung von Reaktionslösungen mit kleinen NIPAAm Konzentrationen zu. Das bei der ATRP vorliegende System aus PNIPAAm, Methanol & Wasser kann auch bedingt durch Monomerverarmung bei der schnellen Reaktion in System A im Reaktionsfilm annähernd so vorliegen, wie es in Abbildung 4.16 gezeigt ist. Mit der in System A vorliegenden Zusammensetzung liegt PNIPAAm somit stets im gequollenen Zustand vor; denn wird der Volumenanteil von Methanol größer als 60 % gewählt, so existiert keine LCST mehr.

4.4.5 Analyse der Siliziumträger mit Pfropfcopolymer

Im Abschnitt 3.9 wurden die Ergebnisse der Pfropfung von PNIPAAm auf PET sowie auf SAM beschichteten Siliziumträgern vergleichend dargestellt. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass obwohl die Substrate und auch die Charakterisierungsmethoden vollkommen verschieden waren, vergleichbare Ergebnisse erzielt werden konnten. Bei den Siliziumträgern wurden nun mit Hilfe eines Argonlasers Unterbrechungen in die Initiatorschicht gebrannt; dieser Vorgang wird allgemein als „Patterning“ bezeichnet. Die Abbildungen 4.17a&b zeigen AFM Aufnahmen eines laserstrukturierten Trägers mit Bromalkylinitiator einer Linienbreite von 340 nm vor und nach der Pfropfung mit PNIPAAm. Die Reaktionszeit von 20 Minuten sowie die Monomerkonzentration von 1,25 mol/L in System A wurden für alle durchgeführten Versuche konstant gehalten.



Abbildungen 4.17a&b: AFM Aufnahmen von strukturierten Siliziumträgern mit 340 nm Linienbreite vor und nach der Pfropfung mit PNIPAAm. a (links): Träger mit Initiator; b (rechts): Träger mit PNIPAAm.

Die Abbildungen 4.17a&b zeigen deutlich, dass die Linien mit Pfropfcopolymer um ~100 nm breiter werden, wobei sich demnach die Polymerketten an den Randbereichen lateral auf das zuvor nicht von Initiator bedeckte Substrat legt. Die via AFM ermittelte trockene Schichtdicke des Pfropfcopolymers von 43 nm entspricht aber hierbei noch exakt dem Wert, welcher für Pfropfcopolymer auf einem nicht strukturierten Träger erhalten wurde. Auf einem weitem Träger wurde die Linienbreite zunehmend schmaler gewählt, was durch die folgenden Abbildungen 4.18a-c gezeigt ist.

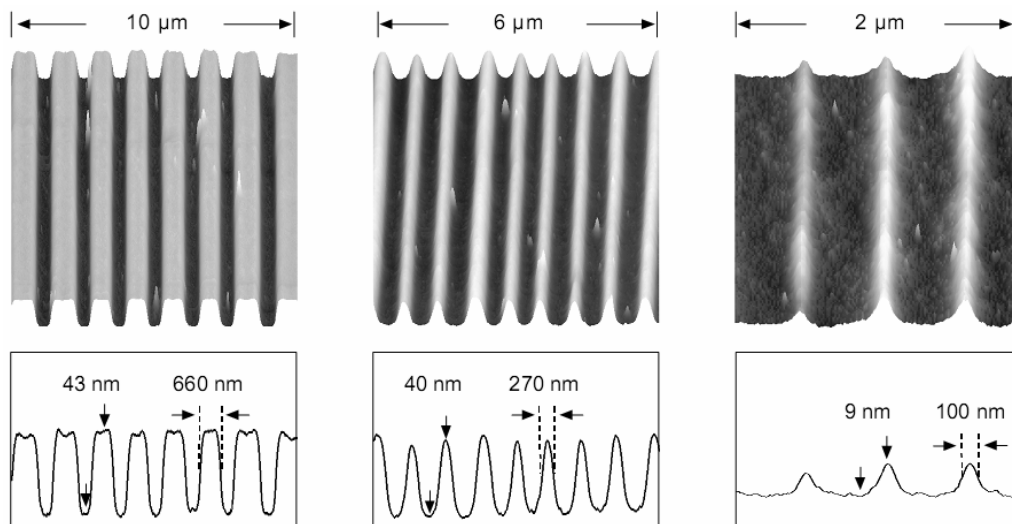
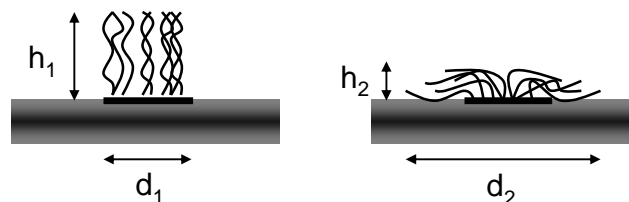


Abbildung 4.18a-c: AFM Aufnahmen der Siliziumträger mit gepfropftem PNIPAAm bei variiertem Linienbreite. a (links): breite Linien; b (mittig): Grenzbereich; c (rechts): schmale Linien.

Bei einer Breite der Linien mit PNIPAAm von weniger als ~ 250 nm, zeigte sich auf demselben Träger sowohl eine kleinere trockene Schichtdicke des Pfropfcopolymers, als auch eine Veränderung der Topografie von einer überwiegend eckigen Struktur oberhalb des Grenzbereiches, Abbildung 4.18a, bis hin zu einer „Glockenform“. Die Abbildungen 4.19a&b verdeutlichen das Zustandekommen dieses Effektes.



Abbildungen 4.19a&b: Vergleich vom Verhalten von gepfropften Bürsten gleicher Länge und Pfropfdichte auf den Siliziumträgern mit SAMs. a (links): Träger ohne Strukturierung; b (rechts) schmale Linien.

h_1 = Trockene Schichtdicke des Pfropfcopolymers auf einem unstrukturierten Träger

d_1 = Linienbreite des SAMs mit Initiator

h_2 = Trockene Schichtdicke des Pfropfcopolymers auf Domänen begrenzter Breite

d_2 = Resultierende Breite des Pfropfcopolymers auf dem SAM

Ist für die Linien, die so genannten „Domänen“, die Bedingung $d_1 \gg h_1$ erfüllt, so ist selbst in strukturierten Bereichen mit begrenzter Breite der Domänen noch $d_1 \approx d_2$. Sobald der Quotient $d_1 / h_1 \leq 5 \dots 10$ wird, kommt es entsprechend Abbildung 4.20b nicht nur zu dem in der Abbildung 4.17b verdeutlichten Verhalten, dass die Linien bei konstanter Höhe um den Faktor $2 \cdot d_1$ breiter werden, sondern es kommt weiterhin zu einer drastischen Verkleinerung

der trockenen Schichtdicke des Pfcopolymers; h_1 geht somit in h_2 über. An diesem Punkt kann sich sogar ein Teil der Polymerketten im Inneren der Domäne zu den Seiten hin „entspannen“ und die gesamte trockene Schichtdicke nimmt ab. Die Abbildungen 4.20a&b zeigen das Ergebnis eines Versuchs, bei welchem eine keilförmig zulaufende, strukturierte Linie mit Initiator erzeugt wurde.

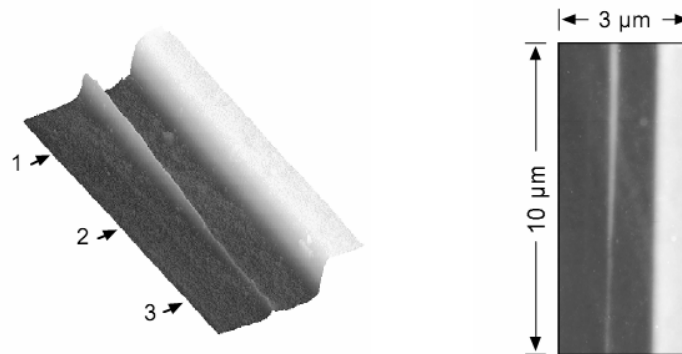


Abbildung 4.20a&b: AFM Aufnahme eines keilförmig strukturierten Siliziumträgers mit PNIPAAm. a (links): Profilaufnahme, Höhe / Breite an den gemessenen Positionen 1, 2 und 3 sind 21 nm / 160 nm, 9 nm / 100 nm und 5 nm / 70 nm; b (rechts): Draufsicht.

Die auf dem keilförmig strukturierten Träger festgestellte Abnahme an trockener Schichtdicke des Pfcopolymers bestätigt anschaulich das durch die Abbildungen 4.19a&b gegebene Resultat.

4.4.6 Verhalten der Schichten bei vermehrtem Einfluss von Schereffekten

Die Vielzahl an Messungen der Flüssigkeitspermeabilität der funktionalisierten Membranen wurde bei relativ kleinen Flussraten vorgenommen, um das Pfcopolymer möglichst wenig durch Scherkräfte zu beeinflussen. Im Falle von PET 400 und 420 mit aufgepfropftem PNIPAAm lagen hierbei die Flüsse während der Messung mit hydrostatischem Druck ($\Delta p = \sim 0,028$ bar) je nach effektiver hydrodynamischer Schichtdicke im Bereich von $\sim 0,01$ bis $2,7$ mL/min*cm², dies entspricht einer linearen Strömungsgeschwindigkeit der Messflüssigkeit von $9,4 \cdot 10^{-6}$ bis $1,8 \cdot 10^{-3}$ m/s in den Poren der Probe.

Um die Druckabhängigkeit der Permeabilität zu untersuchen, wurden Messreihen bei stark erhöhten Flüssen mit Stickstoffdruck im Bereich von 0,125 bis 2,5 bar durchgeführt. Hierzu wurden zum einen Membranen mit unterschiedlichen Pfcopfdichten, aber vergleichbarer Permeabilität, gemessen bei hydrostatischem Druck, ausgewählt. Zum anderen wurde ein Probensatz gemessen, wobei sich die Pfcopfdichten und somit auch die Funktionalisierungsgrade ebenso gravierend voneinander unterschieden, jedoch wurde erst

bei Einwirkung von etwas mehr Kraft, ~0,25 bar, das „Öffnen“ einer jeden Probe erreicht (vgl. 3.2.5).

Somit kann für PET 420 Proben mit Standardfunktionalisierung, gepfropft aus System A mit 100 mol % α -Br, bei Funktionalisierungsgraden von ~12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ eine Grenze festgelegt werden, ab welcher durch Anwendung größerer Drücke ~50 % aller synthetisierter Proben einen Fluss zeigten (ab 3 bar; Permeabilitäten $\leq 10 \text{ L}/\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$). Im Falle der anderen 50 % bzw. ab Funktionalisierungsgraden von >12,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ hielt aufgrund der hohen mittleren Dichte des gepfropften Polymers sogar jede Probe einem maximalen Testdruck von 4,5 bar stand, ohne das Wasser floss. Wurden hingegen PET 420 Proben aus System B gepfropft (100 mol % α -Br), so konnten aufgrund der dichteren Polymerstruktur (vgl. 4.4.3) selbst Proben mit Funktionalisierungsgraden bis ~18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bei angehobenem Druck gemessen werden. Die „Bürsten“ sitzen bei diesen Proben dichter, haben vornehmlich die gleiche Länge und somit weniger Möglichkeiten sich im gequollenen Zustand in mitten der Pore so zu verharken, sodass noch Flüssigkeitsdurchtritt möglich ist.

In vorangegangenen Arbeiten wurden ebenfalls Membranen bei variiertem transmembranem Druck charakterisiert^[12]. Es zeigte sich bei via Photografting hergestellten PET-g-PAA Proben prinzipiell ein vergleichbares Verhalten zu den Daten der PET-g-PNIPAAm Membranen (33 bis 100 mol % α -Br) aus den Abbildungen 3.21a-d. Die PET-g-PAA Proben mit Permeabilitäten < 100 $\text{L}/\text{bar} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}$ verdoppelten ihre Permeabilität bei Anhebung von 0,125 bis 2,5 bar, hingegen erhöhten Proben mit Werten um $\geq 260 \text{ L}/\text{bar} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}$ die Permeabilität nur um ~10%^[12]. Die Proben mit stark abgesenkter PNIPAAm Pfropfdichte (4 und 6 mol % α -Br) zeigen hingegen, dass bereits eine leichte Druckerhöhung ausreicht, um das Pfropfcopolymer sprunghaft an die Porenwände zu drücken; im Weiteren war keine zusätzliche Vergrößerung der Poren möglich, zudem ist dieser Befund unabhängig vom Absolutwert der Permeabilität. Die mittlere Dichte des gepfropften PNIPAAms lag bei diesen Proben mit ~0,06 g/cm^3 im Bereich, welcher für die via Photografting hergestellten PET-g-PAA Proben (0,03 bis 0,1 g/cm^3) gefunden wurde. Der Grund für die höhere Stabilität der PET-g-PAA Proben ist somit vermutlich der im Vergleich zu PNIPAAm höhere Quelldruck von PAA. Erst bei Anhebung der mittleren Dichte des gepfropften Polymers auf Werte von $\geq \sim 0,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ (33 mol % α -Br) werden die Pfropfschichten aus PNIPAAm so stabil wie jene aus PAA mit den oben angegebenen Werten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthese

5.1.1 Polymeranaloge Funktionalisierung der PET-Kernspurenmembranen

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Basismaterial wurde von der Firma Oxyphen GmbH, Großerkmannsdorf / Deutschland, bezogen. Es handelte sich hierbei um unlaminierte, hydrophile Kernspurmembranen aus PET mit den nominellen Durchmessern von 100, 400, 420, 1000, 3000 und 5000 nm. Alle polymeranalogen Syntheseschritte der Vorfunktionalisierung wurden in speziell angefertigten Petrischalen mit einem Durchmesser von 180 mm aus Glas mit Deckel bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierzu wurden die Membranen von den handelsüblichen DINA4 Bögen (außer PET 5000, rund, 47 mm) vor dem ersten Syntheseschritt in 4-6 große Stücke zerteilt.

5.1.1.1 Oxidative Hydrolyse

Die Membranstücke wurden für 2,5 Stunden in 150 ml einer wässrigen Lösung aus 7,5 g Kaliumpermanganat und 3000 µL konzentrierter Schwefelsäure gelegt. Es ist darauf zu achten, dass die Proben dabei mit der Lösung stets gut benetzt sind. Anschließend wurde viermal mit Reinstwasser gespült. Zum Ablösen des gebildeten Braunsteins wurden die Membranen dreimal für je 2 Minuten in verdünnter Salzsäure (55 vol. % Salzsäure konz. in Reinstwasser) unter ständigem Schwenken gewaschen. Nach Verschwinden der braunen Färbung erfolgte viermaliges Waschen in Reinstwasser, letztlich zweimalig in MeOH. Die Membranen wurden für 2 Stunden im Trockenschrank bei 45°C getrocknet.

5.1.1.2 Aktivierung und Aminierung

Zur Aktivierung der Carboxylgruppen wurden die zuvor oxidierten Membranen in 150 ml einer Lösung aus 2,3 g 1-Hydroxytriazolhydrat und 1170 µL N,N'-Diisopropylcarbodiimid in DMF für 30 Minuten behandelt; anschließend wurde einmalig mit DMF gewaschen. Die aktivierten Membranen wurden gleich darauf für 3 Stunden in einer DMF / Aminlösung umgesetzt. Zum Erreichen einer maximalen Dichte an Hydroxygruppen wurde ausschließlich EtAm (aktiv) verwendet. Um in diesem Reaktionsschritt eine reduzierte Dichte zu erzielen, erfolgte der Zusatz von PrAm (inaktiv). Die Gesamtkonzentration der reaktiven Aminogruppen in den Reaktionslösungen betrug bei allen Experimenten 0,5 mol/L. Tabelle 5.1 fasst die Daten zusammen.

Tabelle 5.1: Eingesetzte Volumina von EtAm und PrAm pro 150 mL Lösung in DMF zur Einstellung der Hydroxygruppendichte im Schritt der Aminierung.

Mol % EtAm	Mol Verhältnis EtAm : PrAm	V _{EtAm} [μL]	V _{PrAm} [μL]
100	1 : 0	4510	0
50	1 : 1	2260	3080
33,3	1 : 2	1500	4110
25	1 : 3	1130	4620
16,7	1 : 5	750	5140
11,1	1 : 8	500	5480
7,7	1 : 12	350	5690
4,8	1 : 20	220	5870
0	0 : 1	0	6170

Nach der Umsetzung erfolgte einmaliges Waschen in DMF und zweimaliges Waschen in MeOH. Die Membranen wurden im Trockenschrank bei 45°C für 2 Stunden getrocknet.

5.1.1.3 Initiatorimmobilisierung

Es wurden 2080 μL (100 mmol/L) Triethylamin und 92 mg (5 mmol/L) DMAP in einem Rundkolben mit NS 14,5 Schliff in 150 mL Acetonitril gelöst. Das Acetonitril wurde zuvor durch Destillation von Borsäureanhydrid frisch getrocknet. Anschließend wurden unter schnellem Rühren 1500 μL (80 mmol/L) α-Br gelöst. Die Lösung wurde zügig in eine Petrischale gegossen, in welcher sich die Membranen befanden. Es erfolgte ein sofortiger Verschluss mit einem Glasdeckel und einem Siegel aus Parafilm, um Feuchtigkeit fern zu halten. Nach 2 Stunden Reaktionszeit, hierbei verfärbt sich die zunächst farblose Lösung blassgelb, wurde zweimal in Acetonitril und dreimal in MeOH gewaschen. Die Trocknung wurde für 2 Stunden im Trockenschrank bei 45°C durchgeführt. Um in diesem Reaktionsschritt eine Absenkung der Initiator-dichte zu erreichen, wurde das „ATRP aktive“ α-Br schrittweise mit „ATRP inaktivem“ PrBr versetzt. Aus Gründen der Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Säurebromide wurde deren Gesamtkonzentration in der Lösung bei den Experimenten zur Absenkung der Initiator-dichte verdoppelt. Ebenso wurden die eingesetzten Mengen an Triethylamin und DMAP pro Volumen verdoppelt. Weiterhin war zu beachten, dass das PrBr als erstes in die Lösung gegeben wird, um das Verhältnis möglichst nahe am beabsichtigten Wert zu halten. Tabelle 5.2 zeigt die wichtigsten Daten der verwendeten Lösungen pro 150 mL trockenem Acetonitril.

Tabelle 5.2: Daten der Lösungen pro 150 mL trockenem Acetonitril (150 mL Lösung enthielten 4160 μL Triethylamin und 184 mg DMAP) zur Einstellung der Initiatordichte.

Mol % $\alpha\text{-Br}$	Mol Verhältnis $\alpha\text{-Br} : \text{PrBr}$	$V_{\alpha\text{-Br}}$ [μL]	V_{PrBr} [μL]	Farbe der Lösung nach 2 Stunden Reaktionszeit
33	1 : 2	990	1440	rotorange
12,5	1 : 7	370	1890	orange
8,3	1 : 11	250	1980	orange gelb
6	1 : 15	180	2030	orange gelb
4	1 : 24	120	2080	gelb
2	1 : 48	60	2120	helles gelb
1,4	1 : 72	40	2130	helles gelb
0	0 : 1	0	2160	blattgrün

Probenpräparation, Wasch- und Trocknungsvorgang wurde analog zum oben genannten Procedere durchgeführt.

5.1.2 Herstellung von Me_6TREN via Leuckart-Wallach-Reaktion

Die hier beschriebene Synthese wurde in Anlehnung an Ciampolini et al. durchgeführt^[137]. In einer Reaktionsapparatur mit 500 mL Rundkolben, Magnetührstab, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler wurden unter Eiskühlung 40 mL (39,1 g) Tris(2-aminoethyl)amin und 150 mL konzentrierte Ameisensäure über den Rückflusskühler vorgelegt. Nach dem Vermischen und Abkühlen wurden langsam 130 mL wässrige Formaldehydlösung (37 %), ebenfalls über den Kühler, eingegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 60°C Badtemperatur erhitzt. Sofort nach Beginn einer kräftigen Gasentwicklung wurde die Heizquelle entfernt. Nach Abklingen der Blasenbildung wurde das Gemisch für 3 Stunden unter Sieden im Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde darauf in einer Destillationsapparatur auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und anschließend mit 50 %iger Natronlauge auf ~pH14 gebracht. Die oben abgeschiedene, ölige Rohproduktphase wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt. Die untere, wässrig-trübe Phase wurde dreimalig mit je 150 ml *tert.*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vier vereinigten organischen Phasen wurden für 1 Stunde über 25 g Kaliumhydroxid getrocknet. Nach dem Abdekantieren vom Trockenmittel wurde der Ether in einer Destillationsapparatur unter Normaldruck vollständig aus dem Gemisch entfernt. Der Destillationsrückstand wurde mit 3 g metallischem Natrium versetzt und das Produkt im Vakuum bei 16 mbar und einer Badtemperatur von 160°C (Kopftemperatur 121-123°C) abdestilliert. Die Charakterisierung erfolgte via ^1H NMR-Spektroskopie (300MHz, CDCl_3): δ = 2,19 (18 H), 2,33 (6 H), 2,57 (6 H). Die Ausbeute betrug 39 mL (32,7 g), dies entsprachen 53,1 % Me_6TREN .

5.1.3. Oberflächeninitiierte Pfropfcopolymerisation via ATRP

5.1.3.1 Reinigung der Monomere

Umkristallisieren von NIPAAm

Es wurden 50 g NIPAAm in 450 mL n-Hexan in einem Becherglas unter ständigem Rühren auf 42°C erhitzt. Nachdem eine klare Lösung entstanden war, wurde diese unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Ausfallen der Kristalle wurden diese über einem Büchnertrichter abgesaugt, mittels eines Stopfens fest auf den Filter gepresst und mit weiteren 100 mL n-Hexan gewaschen. Der Vorgang wurde jeweils zweifach durchgeführt. Die anschließende Trocknung erfolgte im Vakuum.

Destillation von tBA

In einem 250 mL Rundkolben wurden 100 mL tBA für 1 Stunde über Calciumhydrid gerührt und anschließend unter Argon bei einem Druck von $p_{\text{Dest.}} = 57 \text{ mbar}$ abdestilliert. Die Badtemperatur betrug hierbei 51-52°C (Kopftemperatur 42°C).

Destillation von tBMA

Es wurde analog zu tBA verfahren. Die Arbeitsparameter betrugen $p_{\text{Dest.}} = 38 \text{ mbar}$, Badtemperatur 50-51°C (Kopftemperatur 46°C).

Die Monomere NIPAAm, tBA und tBMA wurden bis zur Verwendung lichtgeschützt und zur Vermeidung jeglichen Sauerstoffkontaktes unter Argon bei 2°C im Kühlschrank aufbewahrt.

Hinweis zu NaMAA

Dieses Monomer enthielt laut Hersteller keinen Stabilisator, darum wurde vor der Verwendung keine Reinigung durchgeführt. Die Lagerung bei Raumtemperatur und Luftkontakt ist aufgrund der Salzeigenschaften unkritisch.

5.1.3.2 Zusammensetzungen der verwendeten Reaktionslösungen

Die folgende Tabelle 5.3 dokumentiert die Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen in Bezug auf Monomer, Ligand und Kupferhalogenid. Ebenso sind hierin Daten der molaren Verhältnisse der Komponenten sowie Angaben über Aussehen und Farbe der fertig präparierten Lösungen zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Zusammensetzung und Daten aller verwendeten ATRP Reaktionslösungen pro 50 mL Volumen.

Zusammensetzung	c _{Monomer} [mol/L]	m _{Monomer} [g]	V _{Ligand} [μL]	m _{CuX} [mg]	Mol Verhältnis [Monomer]: [Ligand]:[Cu ⁺]	Farbe der fertig präparierten Lösung
DMF / NIPAAm /						
-Me ₆ TREN/CuCl	2	11,32	229	83	[120]:[1]:[1]	blass braun, trübe
	4,25	24,05	487	175	[120]:[1]:[1]	blass grün, trübe
	5,25	29,71	602	217	[120]:[1]:[1]	blass grün, trübe
-Me ₆ TREN/CuBr	4,25	24,05	487	254	[120]:[1]:[1]	blass olivgrün, trübe
-PMDETA/CuBr	0,75	4,24	392	45	[120]:[6]:[1]	blass gelbgrün, klar
DMF / tBA /						
-Me ₆ TREN/CuCl	2	14,5 [mL]	229	83	[120]:[1]:[1]	blass blaugrün, trübe
	4,25	30,9 [mL]	487	175	[120]:[1]:[1]	blass blaugrün, trübe
DMF / tBMA /						
- Me ₆ TREN/CuCl	2	16,3 [mL]	229	83	[120]:[1]:[1]	blass blau, trübe
DMF & H₂O (7:3) / NIPAAm /						
-PMDETA / CuBr	0,75	4,24	392	45	[120]:[6]:[1]	farblos, klar
MeOH & H₂O (7:3) / NIPAAm /						
-PMDETA / CuCl	0,75	4,24	392	31	[120]:[6]:[1]	grüngelb, klar
-PMDETA / CuBr	0,1	0,57	53	6	[120]:[6]:[1]	farblos, klar
	0,2	1,13	105	12	[120]:[6]:[1]	farblos, klar
	0,3	1,70	157	18	[120]:[6]:[1]	farblos, klar
	0,75	4,24	392	45	[120]:[6]:[1]	gelb, klar
	1	5,66	523	60	[120]:[6]:[1]	gelb, klar
	1,25	7,07	490	75	[120]:[4,5]:[1]	gelb, klar
	2,5	14,15	653	149	[120]:[3]:[1]	leuchtend gelb, klar
	2,6	14,71	679	155	[120]:[3]:[1]	leuchtend gelb, klar
	3,9	22,07	1019	233	[120]:[3]:[1]	leuchtend gelb, klar
-PMDETA / CuBr / CuBr ₂	3,9	22,07	1019	194 & CuBr ₂ 62	[120]:[3]:[0,83] & Cu ²⁺ [0,17]	tiefblau, klar
-Me ₆ TREN / CuCl	0,75	4,24	86	31	[120]:[1]:[1]	olivgrün, trübe
-Me ₆ TREN / CuBr	0,75	4,24	258	45	[120]:[3]:[1]	tiefes olivgrün, trübe
	0,75	4,24	86	45	[120]:[1]:[1]	olivgrün, trübe
H₂O / NaMAA /						
-Bipy / CuBr / CuBr ₂	5,0	27,02	651 [mg]	249 & CuBr ₂ 80	[120]:[2]:[0,83] & Cu ²⁺ [0,17]	dunkelbraun, trübe

5.1.3.3 Syntheseapparatur

Alle Pfcopolymerisationen wurden in einer speziell im Hause angefertigten Apparatur durchgeführt. Diese beinhaltete neun 100 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit NS29 Schliff und Waschflascheneinsatz, Septum sowie je einer gasdichten Schraubkappe mit Tefloneinsatz. Zum Evakuieren wurde eine Vakuumpumpe der Firma Vacuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim des Typs PC 511 NT verwendet. Das Schutzgas (Argon 5.0) wurde aus 10 L Bomben mit Manometer von Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf bezogen. Zudem ist an der Pumpenzuleitung ein Verteilersystem integriert worden, um optional weitere zwölf Schlenkrohre mit Hahn, Schraubkappe und Septum für eine größere Anzahl zeitgleich durchgeführter Polymerisationen zu nutzen. Alle Schlauchverbindungen bestanden aus sauerstoffundurchlässigen Butylkautschukschläuchen der Firma Saint-Gobain GmbH, Köln. Zur Präparation der Reaktionslösungen unter inerten Bedingungen kam ein oder mehrere Vierhalskolben mit Septum, Gaseinleitungs- und Überdruckrohr, Schliffstopfen zur Feststoffeingabe sowie Magnetührstab zum Einsatz. Die gesamte Anordnung ermöglichte die Verwendung verschiedener Reaktionslösungen zur Durchführung von Zeitreihen in einem Synthesedurchgang. Abbildung 5.1 zeigt eine Gesamtansicht der benutzten Anlage.

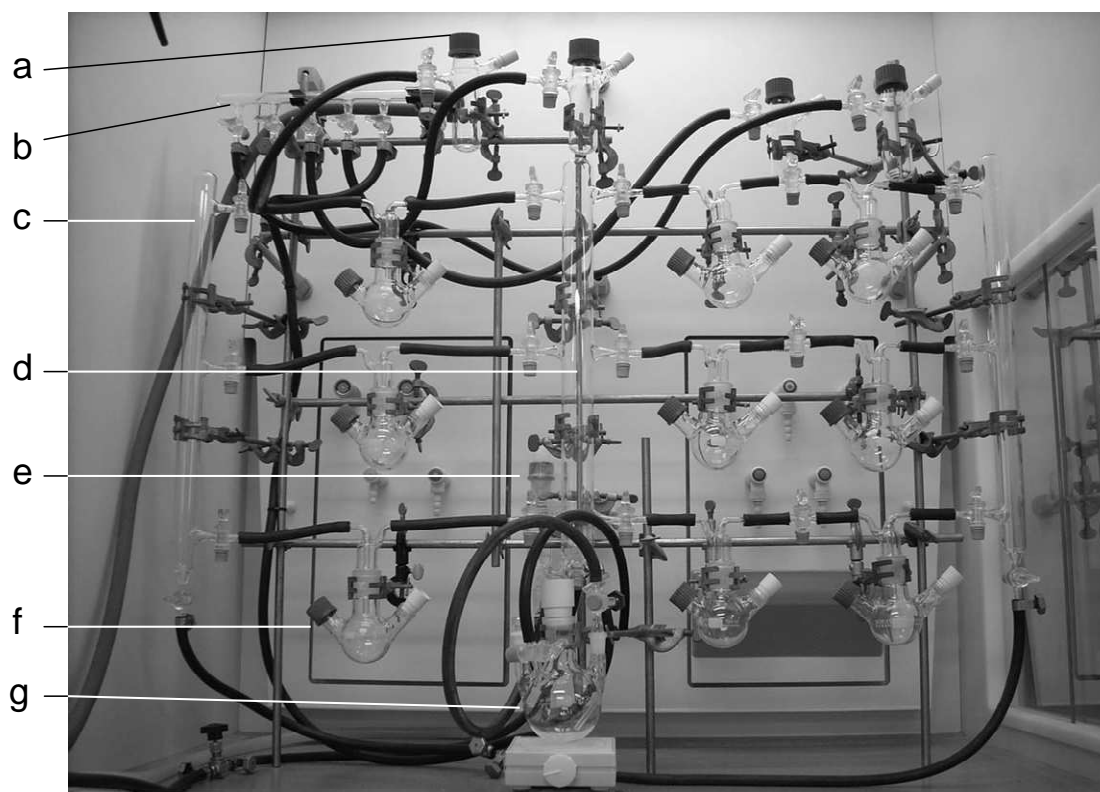


Abbildung 5.1: Gesamtansicht der entwickelten Anlage zur Durchführung der Pfcopolymerisationen: (a) Optionales Schlenkrohr für Nachtversuche, (b) Pumpenverteiler, (c) Nebenverteiler, (d) Hauptverteiler, (e) Überdruckventil, (f) Reaktionskolben, (g) Präparationskolben.

5.1.3.4 Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der ATRP

In einem Präparationskolben wurde die erforderliche Menge an Lösemittel, gereinigtem Monomer und Ligand vorgelegt. Bei Verwendung von NaMAA als Monomer erfolgte das Auflösen bei 50°C. Die Membranproben wurden zuvor ausgestochen, gewogen und mittels einer Pinzette durch die Schraubkappenöffnung in die entsprechenden Reaktionskolben gegeben. Die gesamte Apparatur wurde bis zum Hahn des Präparationskolbens in fünf Durchgängen evakuiert und wieder mit Argon auf Atmosphärendruck befüllt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 30 Minuten unter Rühren begast, um Sauerstoff zu entfernen. Weiterhin wurde die vorgegebene Menge an Kupfer(I)-halogenid durch einen Trichter im permanenten Gegenstrom von Schutzgas eingebracht. Das Auflösen erfolgte bei kräftigem Rühren und gegebenenfalls geringem Anwärmen des Kolbens. Für den Fall, dass die Formulierung der Lösung zudem Kupfer(II)-halogenid enthielt, wurde dieses zum Ende der Präparation eingebracht, um die eingestellte Farbe der Lösung und somit deren Funktion zu prüfen. Die Reaktionslösung wurde mit Hilfe einer Spritze (Fa. B.Braun, Melsungen, mit Siliconkolben und 150 mm Nadel) aufgenommen und durch die Septa in die Kolben, welche je eine Probe enthielten, eingespritzt. Die Kolben standen während dieses Vorgangs stets mit dem Überdruckventil der Anlage in Verbindung, anschließend wurde jeder Kolben beidseitig durch Schließen der Hähne gesichert. War die jeweilig beabsichtigte Reaktionszeit erreicht, wurden die Proben zügig mit einer Pinzette in eine mit Argon begaste Quencherlösung zum Stoppen der ATRP gelegt. Diese enthielt pro 50 mL Volumen 250 mg CuBr_2 und 625 μL PMDETA. Als Lösemittel wurde jenes analog zur Polymerisation benutzt. Zur Entfernung von Kupferresten folgte ein erster Waschvorgang in 50 mL des jeweiligen Lösemittels mit 500 μL PMDETA. Die Proben wurden anschließend für 1,5 Stunden in reinem Lösemittel gewaschen. Wurde zuvor in DMF präpariert, ist letztlich für 30 Minuten in MeOH gewaschen worden, um somit das schwerer flüchtige DMF zu entfernen. Mit PMAA funktionalisierte Membranproben wurden über Nacht im Soxhlett unter Rückfluss mit MeOH extrahiert. Die Trocknung erfolgte bei alle Proben für 2 Stunden bei 45°C im Trockenschrank.

5.1.4 Hydrolyse von PET-g-PtBA zu PET-g-PAA

Membranproben mit gepfropftem PtBA wurden für 15 Minuten unter Schwenken in einer Lösung von 1 % Methylschwefelsäure in DCM behandelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben jeweils für 10 Sekunden in DMF gewaschen, um Reste der anhaftenden Methylschwefelsäure zu entfernen, anschließend für 1 Stunde in MeOH. Die Proben wurden für 2 Stunden bei 45°C getrocknet.

5.2 Messungen

5.2.1 Permporometrie

Zur Analyse der Porengrößenverteilung der verwendeten Membranen wurde die so genannte „Liquid Displacement“ Methode herangezogen. Diese Versuche wurden mit einem Permporometer der Firma Porous Materials Inc., Ithaca / New York, USA durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Basismembranen und vorfunktionalisierte Membranen, als auch Proben mit Pfropfcopolymer charakterisiert. Dies erfolgte durch Messung des Gasflusses in Abhängigkeit des transmembranen Drucks. Im ersten Schritt wurden die Membranen im trockenen Zustand gemessen, anschließend wurden die Proben mit 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen („Galwick“) getränkt und erneut vermessen. Der Messmodus war hierbei auf „dry up / wet up“ eingestellt. Es wurden mit dieser Methode im Rahmen der vorliegenden Arbeit Membranen der nominellen Porengrößen PET 100, 400, 420, 1000 und 3000 untersucht. Für die Inkrementierung des „Preg“-Arbeitsventils wurde ein Wert von 0,1 gewählt, Tabelle 5.4 illustriert die weiteren, variierten Messparameter. Der Durchmesser des begrenzenden O-Rings in der Messzelle betrug bei allen Messungen 22 mm.

Tabelle 5.4: Messparameter im Modus „dry up / wet up“ in Abhängigkeit der nominellen Porengröße.

Nominelle Porengröße [nm]	Maximaler Arbeitsdruck [bar]	Inkrement V2-Arbeitsventil	Einstellung „Bubflow“
100	6	10	10
400 / 420	2,5	25	2,5
1000	1	5	2
3000	0,5	5	2

5.2.2 Permeabilität

5.2.2.1 Versuchsaapparaturen und variierte Messparameter

Die Flüssigkeitspermeabilitäten der untersuchten PET 100, 400, 420 und 1000 Membranen mit und ohne Pfropfcopolymerschicht wurden in herkömmlichen Ultrafiltrationszellen (Amicon, Millipore GmbH, Schwallbach) bestimmt. Der für die Messungen erforderliche transmembrane Druck wurde mittels einer Wassersäule von 28 cm auf hydrostatischem Wege

erzeugt, dies entspricht einem Druck von $\Delta p = 0,029$ bar. Die Messanordnung bestand aus einem temperierten 200 mL Wasserreservoir, das über einen Silikonschlauch mit der Ultrafiltrationszelle verbunden war. Zur Temperaturregelung des Zellenteils wurde ein wassergefüllter Glasbehälter mit Kontaktthermometer benutzt. Die Messtemperaturen betrugen 23 und 45°C. Dieser Aufbau wird in dieser Arbeit als „Setup A“ bezeichnet. Weiterhin wurde zur Charakterisierung von sehr niedrig permeablen PET 400 und 420 Membranen ein Stickstoffdruck im Bereich von $\Delta p = 0,125$ bis 3 bar genutzt. Die Permeabilität wurde für alle Messungen als Quotient aus Permeatvolumen pro Zeit, Druck und aktiver Membranfläche berechnet ($\text{L/h} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2$). Tabelle 5.5 fasst die Daten der verwendeten Ultrafiltrationszellen zusammen.

Tabelle 5.5: Daten der verwendeten Amicon Ultrafiltrationszellen.

Zellentyp	Volumen [mL]	Aktive Membran- fläche [cm^2]	Notwendiger Proben- Durchmesser [mm]
8003	3	1,77	25
8010	10	4,52	25
8050	50	13,85	44

Um Membranen mit nominellen Porengrößen von 3000 und 5000 nm zu messen, kam eine weiterentwickelte, im Hause konstruierte Anordnung mit deutlich kleineren Reibungsverlusten zum Einsatz. Die Apparatur, bezeichnet als „Setup B“, bestand aus einem Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 70 mm, einem Heizmantel sowie einer innen angebrachten Heizschlange. Am Ende des Rohrs diente eine Verjüngung mit Septum zur Aufnahme der Ultrafiltrationszelle. Die Temperatur des Zellenteils wurde analog wie oben genannt erreicht. Ebenso wurden für diese Anlage modifizierte Probenaufnahmen für die Zellentypen 8003 und 8010 entwickelt, um auch an dieser Stelle Reibungsverluste zu minimieren. Hierbei handelte es sich um Aufnahmen aus eloxiertem Aluminium, somit konnte eine im Vergleich zu den Originalteilen um das ~14fache vergrößerte Fläche für das Abfließen der Messflüssigkeit gewährleistet werden. Abbildung 5.2 zeigt die experimentellen Aufbauten sowie deren Bestandteile zur Bestimmung der Membranpermeabilität.

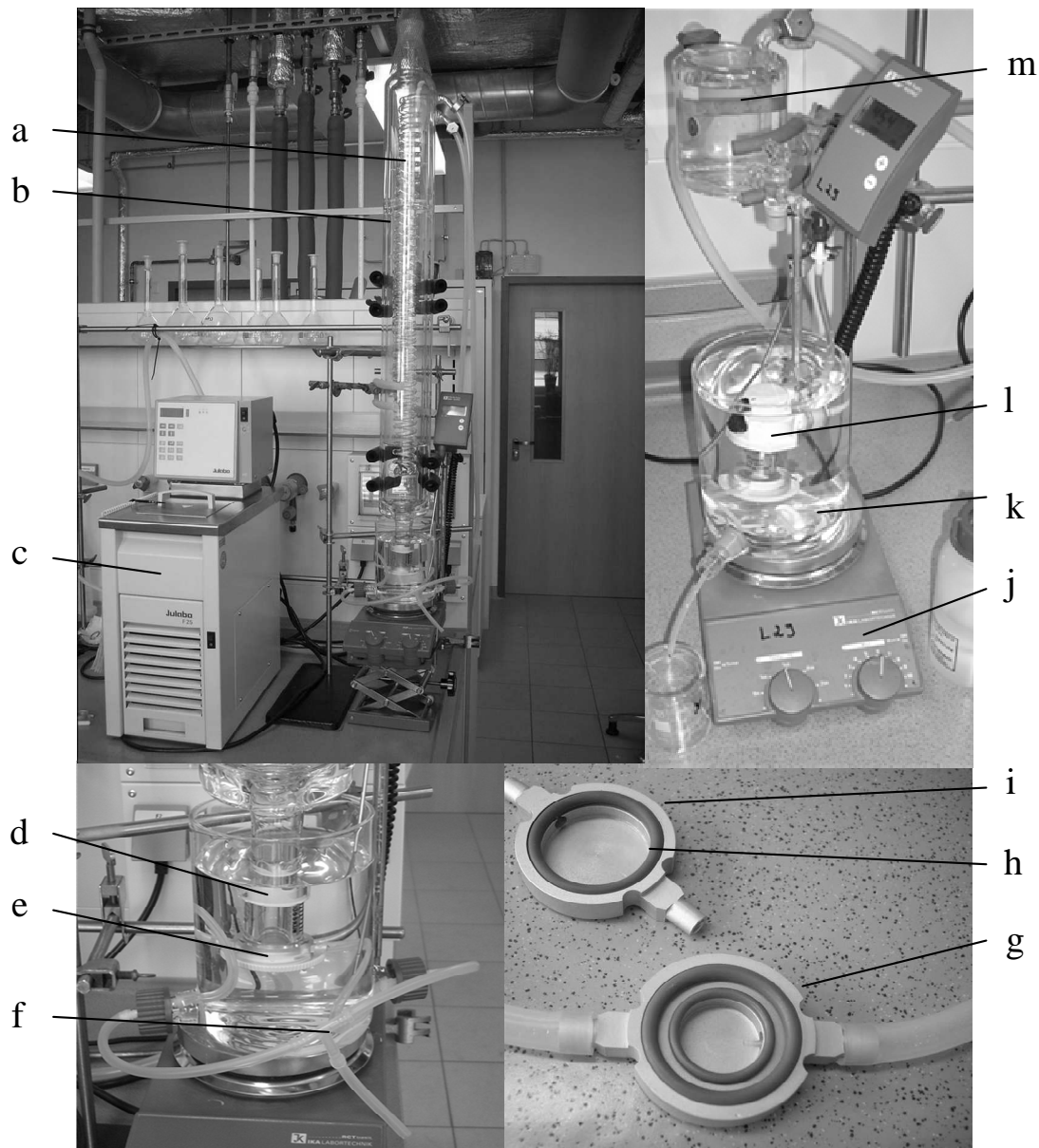


Abbildung 5.2: Experimentelle Aufbauten und detaillierte Ansicht wichtiger Bestandteile zur Bestimmung der Membranpermeabilität. Setup B: (a) Heizschlange, (b) Heizmantel, (c) Thermostat, (d) Dichtung aus Gummiseptum, (e) Membranprobe in angefertigter Aufnahme aus Aluminium & Oberteil einer Ultrafiltrationszelle, (f) T-Stück, (g) Probenaufnahme aus Aluminium mit 1,77 cm² aktiver Fläche, (h) Dichtungsring, (i) Probenaufnahme aus Aluminium mit 4,52 cm² aktiver Fläche; Setup A: (j) Heizplatte mit Kontaktthermometer und Rührfunktion, (k) Heizmantel für Messzelle, (l) Ultrafiltrationszelle, (m) geheiztes Vorratsgefäß für Messflüssigkeit.

5.2.2.2 Messmedien und hydrodynamische Schichtdicke

Als Medien zur Messung der Membranpermeabilität wurden in der vorliegenden Arbeit Reinstwasser, Natriumchloridlösung (0,1 mol/L), Pufferlösung (pH2 und pH7), MeOH sowie MeOH / Wassergemische benutzt. Zur Berechnung der hydrodynamischen Schichtdicken I_h des Pfcopolymers wurden die Gleichungen 1.7 und 1.10 herangezogen. Hierbei wurde

unter Annahme einer gleichmäßigen Funktionalisierung die Differenz des Porenradius der Membranen mit und ohne Pfropfcopolymer gebildet.

5.2.2.3 Herstellung der Pufferlösungen

pH2 Citratpuffer

Es wurden in einem 1 L Messkolben 240 mL Reinstwasser, 5,88 g Zitronensäure (wasserfrei) und 60 mL Natronlauge 1 mol/L vorgelegt. Die Mischung wurde bis zur Eichmarke mit Salzsäure 0,1 mol/L aufgefüllt.

pH7 Phosphatpuffer, verdünnt

Zur Herstellung wurden 0,12 g Kaliumdihydrogenphosphat (wasserfrei) und 0,24 g *di*-Natriumhydrogenphosphat ($2 \text{ H}_2\text{O}$) in 1 L Reinstwasser gelöst. Die Salzkonzentration betrug somit 4,4 mmol/L.

pH7 Phosphatpuffer, konzentriert

Die eingewogene Masse der beiden Phosphate wurde um das 30fache erhöht. Die Salzkonzentration betrug in diesem Fall 134 mmol/L.

Nach der Herstellung wurde der pH-Wert aller Puffer mittels einer geeichten pH-Elektrode (WTW pH / Cond 340i) kontrolliert.

5.2.3 Oberflächenanalytik

5.2.3.1 Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppen

Die zu untersuchenden Proben wurden über Nacht unter Bewegen in eine 1:1 (v/v) Lösung aus Reinstwasser / Ethanol gelegt, welche 10 mg/L Thioninacetat enthielt. Die fertig angesetzte Farbstofflösung wurde vor der Verwendung für 15 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt, um die Farbstoffpartikel vollständig in Lösung zu bringen. Anschließend wurden die Proben dreimalig für je 30 Sekunden in Ethanol gewaschen und unter Bewegen für 1,5 Stunden in 10 mL einer 0,01 mol/L Salzsäure Lösung aus 1:1 (v/v) Reinstwasser / Ethanol gelegt, um den Farbstoff zu eluieren. Die Bestimmung erfolgte via Fluoreszenzspektrometer (Cary Eclipse, Varian GmbH, Darmstadt) bei Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ und Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 594 \text{ nm}$. Die Resultate wurden auf die spezifische Oberfläche der Proben bezogen.

5.2.3.2 Quantitative Bestimmung der Hydroxygruppen via Derivatisierung mit Bernsteinsäureanhydrid

Die Proben wurden für 3 Stunden bei 55°C in einer Lösung aus 10 g/L Bernsteinsäureanhydrid und 15 g/L DMAP in trockenem Acetonitril behandelt. Die Reaktion wurde in Reagenzgläsern mit 28 mm Durchmesser durchgeführt, welche zum Schutz vor Feuchtigkeit nach Eingabe von Lösung und Probe mit je einem Septum versehen wurden. Für den Druckausgleich beim Erwärmen der Reagenzgläser wurden Kanülen in die Septa gesteckt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurden diese entfernt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben in Acetonitril gewaschen, nachfolgend zweimalig in MeOH. Die Trocknung erfolgte bei 45°C für 2 Stunden im Trockenschrank. Nach diesem Vorgang wurde die Oberflächenkonzentration der Carboxylgruppen erneut bestimmt (vgl. 5.2.3.1). Die Differenz aus beiden Werten repräsentiert die Oberflächenkonzentration der Hydroxygruppen.

5.2.4 Gravimetrische Bestimmung des spezifischen Funktionalisierungsgrades

Um den spezifischen Funktionalisierungsgrad zu bestimmen, wurden die Membranproben vor und nach der Funktionalisierung mit Pfpfocopolymer gewogen. Zuvor erfolgte Trocknung für 1 Stunde bei 45°C, um anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. Die verwendete Waage (GENIUS, Sartorius AG, Göttingen) besaß eine Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$. Der Funktionalisierungsgrad ($DG_{\text{spez.}}$, $[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$) wurde durch Gleichung 5.1 berechnet.

$$DG_{\text{spez.}} = \frac{m_{\text{gr}} - m_0}{A_{\text{spez.}} \cdot A} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

m_{gr} = Masse der Probe nach Funktionalisierung mit Pfpfocopolymer $[\mu\text{g}]$

m_0 = Masse der Proben mit Initiator $[\mu\text{g}]$

$A_{\text{spez.}}$ = spezifische Fläche der Membran $[\text{cm}^2/\text{cm}^2]$

A = ausgestochene Fläche der Probe $[\text{cm}^2]$

Die trockene Schichtdicke wurde unter Annahme einer Dichte des gepfropften Polymers von $1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ sowie einer gleichmäßigen Bedeckung der gesamten zugänglichen Membranenoberfläche berechnet. Je geringer die spezifische Fläche einer Membran beliebiger Porengröße ist, desto größer muss die Probe ausgestochen werden, wenn die festzustellenden Funktionalisierungsgrade sehr klein ausfallen. Die folgende Tabelle 5.6 zeigt eine Auflistung üblich ausgestochener Durchmesser von Membranen verschiedener

Porengröße, hierbei ist die daraus resultierende Genauigkeit für die Angabe des Funktionalisierungsgrades bei Benutzung der oben genannten Waage angegeben.

Tabelle 5.6: Daten häufig verwendeter Probendurchmesser bei variiertem nominellen Porendurchmesser.

Membran	Standardabweichung vom Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] in Abhängigkeit des Durchmessers der ausgestochenen Proben [mm]			
	25	36	44	47
PET 100	-	-	$\pm 0,2$	-
PET 400	$\pm 0,1$	$< \pm 0,1$	-	-
PET 1000	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$	-	-
PET 3000	$\pm 0,6$	$\pm 0,3$	-	-
PET 5000	-	$\pm 0,4$	-	$\pm 0,2$

5.2.5 FTIR-Spektroskopie

Das via ATRP auf die Membranen aufgebrachte Pfpofcopolymere wurde zudem mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (Bruker, IFS-28) im Modus der Transmission charakterisiert. Die Scanzahl betrug hierbei 128 / Spektrum, die spektrale Auflösung wurde mit 4cm^{-1} eingestellt. Die aufgenommenen Spektren der mit Pfpofcopolymere funktionalisierten Proben wurden von jenem einer nicht funktionalisierten Probe abgezogen. Die signifikanten Banden (Absorption) der erhaltenen Differenzspektren wurden mit Hilfe der Spektroskopiesoftware OPUS 2.0 integriert.

5.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

Als weitere Charakterisierung wurden von Membranen der nominellen Porengrößen 100, 400, 1000 und 5000 nm Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (S420, Leica-Cambridge Instruments, Cambridge / UK) angefertigt. Hierbei wurde die Morphologie von Proben des entsprechenden Basismaterials, diverser Stufen der Vorfunktionalisierung sowie mit Pfpofcopolymere untersucht. Für Aufnahmen von Querschnitten wurden die Proben zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren und unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gebrochen. Die Proben wurden vor dem Einführen in den Probenraum des Mikroskops in einem speziellen Probenhalter fixiert und in einem „Sputter“ (K550X, Emitech Ltd., Ashford / UK) unter Vakuum mit Gold beschichtet.

5.2.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Charakterisierung der Siliziumträger mit und ohne Pfropfcopolymer erfolgte mit Hilfe eines AFM Gerätes des Typs Multimode / Nanoscope IIIa, Fa. Veeco Instruments, mit Standardcantilever in „tapping mode“. Der spezifizierte Spitzenradius betrug 10 nm, die Messungen der Linienbreite bezogen sich hierbei auf die $h/2$ Werte.

5.2.8 Zetapotential

Zur Analyse der Oberflächenladung ausgewählter Membranen wurde das transmembrane Strömungspotential nach Rodemann et al.^[126] gemessen. Der experimentelle Aufbau ist in der folgenden Abbildung 5.3 schematisch dokumentiert.

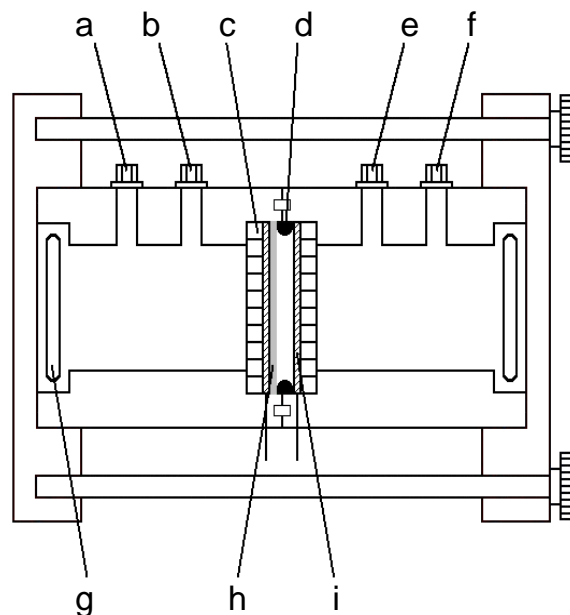


Abbildung 5.3: Bestandteile der Durchströmungszelle zur Messung des transmembranen Strömungspotentials nach Rodemann et al.: (a) Permeatablauf, (b) Permeatzulauf, (c) perforierte Plexiglasscheibe, (d) Dichtungsring, (e) Retentatablauf, (f) Retentatzulauf, (g) Magnetührstab, (h) Probe und (i) Elektrode.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde eine Kaliumchloridlösung 1 mmol/L als Medium verwendet, der pH-Wert dieser Lösung betrug 5,6. Ausgehend von diesem Wert wurde der erste Wert für das Strömungspotential in Abhängigkeit des variierten transmembranen Drucks aufgenommen. Hierbei wurde bei PET 400 Membranen der Pumpenhub auf 20 % eingestellt; im Falle von PET 1000 musste der Wert auf 70 % angehoben werden, um einen ausreichend großen Druck aufbauen zu können. Der pH-Wert wurde zunächst Schrittweise durch den Zusatz von Salzsäure 0,1 mol/L verkleinert, anschließend durch Zusatz von Natronlauge 0,1 mol/L vergrößert. Es sind pro Probe die Strömungspotentiale von vier pH-

Werten gemessen worden. Temperatur und Leitfähigkeit des Mediums wurde nach Einstellung des Gleichgewichtes im gesamten System bei jedem pH-Wert notiert. Zur Sicherung der ermittelten Ergebnisse wurden die Proben nach Beendigung der gesamten Messreihe an zwei pH-Werten erneut vermessen. Aus dem Anstieg der Regressionsgerade bei Auftragung vom Strömungspotential vs. transmembranem Druck wurde mit Hilfe der Gleichung 1.12 das Zetapotential berechnet.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Kato, K; Uchida, E.; Kang, E.T.; Uyama, Y.; Ikada, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 209.
- [2] Thom, V.; Jankova, K.; Ulbricht, M.; Kops, J.; Jonsson, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2723.
- [3] Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W.T.S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14.
- [4] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- [5] Costa, O.R.; Freitas, F.S. *Polymer* **2002**, 43, 5879.
- [6] Shibayama, M.; Tanaka, T. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 109, 1.
- [7] Kim, J. B.; Bruening, M. L.; Baker, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7616.
- [8] Plunkett, K. N.; Zhi, X.; Moore, J. S.; Leckband, D. E. *Langmuir* **2006**, 22, 4259.
- [9] Mittal, V.; Matsko, N.B.; Butte, A.; Morbidelli, M. *Eur. Polymer J.* **2007**, 43, 4868.
- [10] Kizhakkedathu, J.N.; Norris-Jones, R.; Brooks, D.E. *Macromolecules* **2004**, 37, 734.
- [11] Kizhakkedathu, J.N.; Kumar, K.R.; Goodman, D.; Brooks, D.E. *Polymer* **2004**, 45, 7471.
- [12] Geismann, C.; Ulbricht, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 268.
- [13] Geismann, C.; Yaroshchuk, A.; Ulbricht, M. *Langmuir* **2007**, 23, 76.
- [14] Alem, H. ; Duwez, A.S.; Lussis, P.; Lipnik, P.; Jonas A.M.; Champagne, S.D. *J. Membr. Sci.* **2008**, 308, 75.

- [15] Szwarc, M.; Rembaum, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1956**, 22, 189.
- [16] Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [17] Matyjaszewski, K.; Davis, T.P. *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken **2002**.
- [18] Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, 17, 265.
- [19] Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polymer Sci.* **2001**, 26, 337.
- [20] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- [21] Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93.
- [22] Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- [23] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- [24] Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 305.
- [25] Nanda, A.K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 1487.
- [26] Haddleton, D. M.; Heming, A. M.; Kukulj, D.; Duncalf, D. J.; Shooter, A. J. *Macromolecules* **1998**, 31, 2016.
- [27] Tugulu S.; Barbey R.; Harms M. Fricke M.; Volkmer D.; Rossi A.; Klok H.-A. *Macromolecules* **2007**, 40, 168.
- [28] Singh, N.; Wang, J.; Ulbricht, M. ; Wickramasinghe, S.R. ; Husson, S.M. *J. Membr. Sci.* **2008**, 309, 64.

- [29] Sankhe, A.Y. ; Husson, S.M. ; Kilbey, S.M. *Macromolecules* **2006**, 39, 1376.
- [30] Jain P.; Dai J.; Baker G.L.; Bruening M.L. *Macromolecules* **2008**, 41, 8413.
- [31] Dai, J.; Bao, Z.; Sun, L.; Hong, S.U.; Baker, G.L.; Bruening, M.L. *Langmuir* **2006**, 22, 4274.
- [32] Masci, G.; Giacomelli, L.; Crescenzi, V. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 559.
- [33] Ulbricht, M. *React. Funct. Polym.* **1996**, 31, 165.
- [34] Ulbricht, M. *Polymer* **2006**, 47, 2217.
- [35] Yang, B.; Yang, W. *J. Membr. Sci.* **2003**, 218, 247.
- [36] Boyes, S.G.; Granville, A.M.; Baum, M.; Akgun, B.; Mirous, B. K. Brittain, W.J. *Surface Sci.* **2004**, 570, 1.
- [37] Roux, S.; Demoustier-Champagne, S. *J. Poly. Sci.* **2003**, 41, 1347.
- [38] Teare, D.O.H.; Barwick, D.C.; Schofield, W.C.E.; Garrod, R.P.; Beeby, A.; Badyal, J.P.S. *J. Phys. Chem.* **2005**, 109, 22407.
- [39] H. Nedelmann, T. Weigel, H. G. Hicke, J. Müller, D. Paul, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 116, 973.
- [40] Reuber, J.; Reinhardt, H.; Johannsmann, D. *Langmuir* **2006**, 22, 3362.
- [41] Matyjaszewski, K.; Dong, H.; Jakubowski, W.; Pietrasik, J.; Kusumo, A. *Langmuir* **2007**, 23, 4528.
- [42] Huang, W.; Baker, G.L.; Bruening, M.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1510.
- [43] Jones, D.M; Smith, J.R.; Huck, W.T.S.; Alexander, C. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1130.

- [44] Shah, R.R.; Merreceyes, D.; Husemann, M.; Rees, I.; Abbott, N.L.; Hawker, C.J.; Hedrick, J.L. *Macromolecules* **2002**, *33*, 597.
- [45] Jones, D.M.; Brown, A.A.; Huck, W.T.S. *Langmuir* **2002**, *18*, 1265.
- [46] Bao, Z.; Bruening, M. L.; Baker, G. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5251.
- [47] Yu, K.; Wang, H.; Xue, L.; Han, Y., *Langmuir* **2007**, *23*, 1443.
- [48] Yu, K.; Han, Y., *Softmatter* **2009**, *5*, 759.
- [49] Matyjaszewski, K.; Miller, P.J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B.B.; Siclován, T.M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716.
- [50] Sun, L.; Dai, J.; Baker, G.L.; Bruening, M.L. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4033.
- [51] Kruk, M.; Dufour, B.; Celer, E.B.; Kowalewski, T. ; Jaroniec, M. ; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8584.
- [52] Idota, N.; Kikuchi, A.; Kobayashi, J.; Akiyama, Y.; Sakai, K.; Okano, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 425.
- [53] Nagase, K.; Kobayashi, J.; Kikuchi, A.; Akiyama, Y.; Kanazawa, H.; Okano, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 425.
- [54] Dong, R.; Krishnan, S.; Baird, B.A., Lindau, M., Ober, C.K. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3082.
- [55] Jonas, A.M.; Hu, Z.; Glinel, K.; Huck, W.T.S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3819.
- [56] Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934.

- [57] Wasserman, S. R.; Tao, Y. T.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- [58] Ge, S. R.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *J. Vac. Sci. Technol.* **1994**, *2*, 2530.
- [59] Ge, S. R.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Langmuir* **1995**, *11*, 1341.
- [60] Matrab, T.; Chehimi, M.M.; Perruchot, C.; Adenier, A.; Guillez, A.; Save, M.; Charleux, B.; Cabet-Deliry, E.; Pinson, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 4686.
- [61] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E. *Organische Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **2000**.
- [62] Xu, F.J.; Zhao, J.P.; Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Li, J. *Langmuir* **2007**, *23*, 8585.
- [63] Hu, M.X.; Yang, Q.; Xu, Z.K. *J. Membr. Sci.* **2006**, *285*, 195.
- [64] Yang, Q.; Tain, J.; Hu, M.X.; Xu, Z.K. *Langmuir* **2007**, *23*, 6684.
- [65] Singh, N.; Husson, S.M.; Zdyrko, B.; Luzinov, I. *J. Membr. Sci.* **2005**, *262*, 81.
- [66] Chen, Y.; Liu, D.; Zhang, N. *Surface Rev. and Lett.* **2005**, *12*, 709.
- [67] Zhai, G.; Kang, E.T.; Neoh, K.G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7240.
- [68] Xue, J.; Chen, L.; Wang, H.L.; Zhang, Z.B.; Zhu, X.L.; Kang, E.T.; Neoh, K.G. *Langmuir* **2008**, *24*, 14151.
- [69] Hoffman, A.S. *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 645.
- [70] Okano, T. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *110*, 179.
- [71] Chen, G.; Hoffman, A.S. *Nature* **1995**, *373*, 49.
- [72] Kontturi, K.; Mafe, S.; Manzanares, J.A.; Svarfvar, B.L.; Viinikka, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5740.

- [73] Lindqvist, J.; Nyström, D.; Östmark, E.; Antoni, P.; Carlmark, A.; Johansson, M.; Hult, A.; Malmström, E. *Biomacromolecules* **2008**, 9, 2139.
- [74] Osborne, V.L.; Jones, D.M.; Huck, W.T.S. *Chem. Commun.* **2002**, 1838.
- [75] Xia, F. ; Feng, L. ; Wang, S. ; Sun, T.; Song, W.; Jiang, W.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 432.
- [76] Peng, T.; Cheng, Y.-L. *Polymer* **2001**, 42, 2091.
- [77] Ionov, L.; Houbenov, N.; Sidorenko, A.; Stamm, M.; Luzinov, I.; Minko, S. *Langmuir* **2004**, 20, 9916.
- [78] Ionov, L.; Houbenov, N.; Sidorenko, A.; Stamm, M.; Minko, S. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1153.
- [79] Gerlach, G. *Chemie.de* **2006**, Artikel 55890.
- [80] Atencia, J.; Beebe, D.J. *Nature* **2005**, 437, 648.
- [81] Idota, N.; Kikuchi, A.; Kobayashi, J.; Sakai, K.; Okano, T. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2723.
- [82] Yu, C.; Mutlu, S.; Selvaganapathy, P.; Mastrangelo, C.H.; Svec, F.; Frechet, J.M.J. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1958.
- [83] He, D.M.; Ulbricht, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1582.
- [84] Lue, S.J.; Hsu, J.-J.; Chen, C.-H. ; Chen, B.-C. *J. Membr. Sci.* **2007**, 301, 142.
- [85] Lokuge, I.; Wang, X.; Bohn, P. W. *Langmuir* **2007**, 23, 305.
- [86] Geismann, C. *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2006**.

- [87] Lindner, H. *Physik für Ingenieure*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, **1996**.
- [88] Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, **1996**.
- [89] Jena, A.; Gupta, K. *Fluid/Part. Sep. J.* **2002**, 4, 227.
- [90] Shao, P.; Huang, R.Y.M.; Feng, X.; Anderson, W. *AIChE J.* **2004**, 50, 557.
- [91] Schwuger, M.J. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Thieme Verlag Stuttgart, **1996**.
- [92] Lettmann, C.; Möckel, D.; Staude, E. *J. Membr. Sci.* **1999**, 159, 243.
- [93] Meinhold, D.; Schweiss, R.; Zschoche, S.; Janke, A.; Baier, A.; Simon, F.; Dorschner, H.; Werner, C. *Langmuir* **2004**, 20, 396.
- [94] Papra, A.; Hicke, H.G.; Paul, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 1669.
- [95] Marchand-Bryneart, J.; Deldime M.; Dupont, I.; Dewez, J.L.; Schneider, Y.L. *J. Colloid Interf. Sci.* **1995**, 173, 236.
- [96] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **1996**.
- [97] Ulbricht, M.; Özdemir, S.; Geismann, C. *Desalination* **2006**, 199, 150.
- [98] Tomlinson, M.R.; Efimenko, K.; Genzer, J. *Macromolecules* **2006**, 39, 9049.
- [99] Li, G.; Shi, L.; An, Y.; Zhang, W.; Ma, R. *Polymer* **2006**, 47, 4581.
- [100] Balgar, T.; Franzka, S.; Hartmann, N. *Appl. Phys. A* **2006**, 82, 689.
- [101] Dahlhaus, D.; Franzka, S.; Hasselbrink, E.; Hartmann, N. *Nano Lett.* **2006**, 6, 2358.

- [102] Hartmann, N.; Dahlhaus, D.; Franzka, S. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3916.
- [103] Langenhagen, U. *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2008**.
- [104] Gozdz, A.S.; Weigmann, H.D. *Textile Research J.* **1984**, *54*, 9.
- [105] Liu, H.; Li, M.; Lu, Z.-Y.; Zhang, Z.-G.; Sun, C.-C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2863.
- [106] Bergbreiter, D.E.; Franchina, J.G.; Kabza, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4993.
- [107] Cai, Y.; Hartenstein, M.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7484.
- [108] Colombani, O.; Ruppel, M.; Schubert, F.; Zettl, H.; Pergushov, D.V.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4338.
- [109] Rathfon, J.M.; Tew, G.N. *Polymer* **2008**, *49*, 1761.
- [110] Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Handbook of Polymers*, Wiley-Interscience Publication New York **1999**.
- [111] Barton, A.F.M. *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press Florida, **2000**.
- [112] Ahmad H. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1982**, *Part A 17 (4)*, 585.
- [113] Van Krevelen, D.W. *Properties of Polymers*, Elsevier **1990**.
- [114] Bao, Z.; Bruening, M.L.; Baker, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9056.
- [115] Carlmark, A.; Malmström, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 900.
- [116] Huang, J.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *J. Polymer Sci.* **2004**, *42*, 3285.

- [117] Husseman, M.; Malmström, E.E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D.G.; Hedrick, J.L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T.P.; Hawker, C.J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424.
- [118] Davis, K.A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039.
- [119] Tsarevsky, N.V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Makromolecules* **2004**, *37*, 9768.
- [120] Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N.V.; Braunecker, W.A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Yoon, J.A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795.
- [121] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.
- [122] Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629.
- [123] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858.
- [124] Kim, J.B.; Huang, W.; Bruening, M.L.; Baker, G.L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5410.
- [125] Berndt, E.M.; Ulbricht M. **2009**, *in preparation*.
- [126] Rodemann, K.; Staude, E. *J. Membr. Sci.* **1995**, *104*, 147.
- [127] Bergbreiter, D.E.; Case, B.L.; Liu, Y.S.; Caraway, J.W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6053.
- [128] Dimitrov, D.I.; Milchev, A.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 034905.
- [129] Li, B.; Xu, L.; Chen, T.; Sun, P.; Jin, Q.; Ding, D.; Wang, X.; Xue, G.; Shi, A.C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5776.
- [130] Fänger, C. *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2005**.

- [131] Yim, H.; Kent, M.S.; Mendez, S.; Lopez, G.P.; Satija, S.; Seo, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3420.
- [132] Mendez, S.; Curro, J.G.; McCoy, J.D.; Lopez, G.P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 174.
- [133] Alexander, S. *J. Phys. (France)* **1977**, *38*, 983.
- [134] de Gennes, P.G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- [135] Wu, T.; Efimenko, K.; Genzer J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394.
- [136] Mao, B.W.; Gan, L.H.; Gan, Y.Y. *Polymer* **2006**, *47*, 3017.
- [137] Ciampolini, M.; Nardi, N. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41.

7 Anhang

7.1 Liste der verwendeten Chemikalien

Methanol p.a., Fisher Scientific

Ethanol absolut (Normapur), Prolabo

N,N-Dimethylformamid, reinst, Appli Chem

Salzsäure 37 % p.a., Sigma Aldrich

Salzsäure 0,1 N, Waldeck

Natronlauge 1 N, Waldeck

Natriumhydroxid >=99 %, Roth

Kaliumhydroxid p.a., Appli Chem

tert.-Butylmethylether, technische Fassware

Kaliumpermanganat p.a., Fluka

Schwefelsäure 98 %, Fisher Scientific

N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin, rein 98 %, Fluka

Triethylamin p.a., Fluka

4-(N',N'-Dimethylamino)pyridin, reinst >=98 %, Fluka

Ethanolamin p.a., Fluka

2-Butanon p.a., Fluka

Propylamin 99 +% extra rein, Acros Organics

2,2'-Bipyridyl >=99 %, Sigma Aldrich

Kupfer(II)-bromid 99 +% wasserfrei, extra rein, Acros Organics

Kupfer(I)-chlorid 99,99 %, Acros Organics

Kupfer(I)-bromid 99,999 %, Sigma Aldrich

Thioninacetat, für Mikroskopie, Fluka

Bernsteinsäureanhydrid, 99 +% extra rein, Acros Organics

α -Bromisobuttersäurebromid, 98 %, Aldrich

N,N'-Diisopropylcarbodiimid, 99 %, Acros Organics

Natriummethacrylat, 99 %, Sigma Aldrich

Natriumchlorid p.a. (Normapur), Prolabo

Zitronensäure wasserfrei, reinst, Appli Chem

di-Natriumhydrogenphosphat (2 H₂O), p.a., Fluka

Kaliumdihydrogenphosphat, wasserfrei, p.a., Fluka

Propionylbromid, 98 %, Sigma Aldrich

Dichlormethan 99,5 %, J.T. Baker

n-Hexan p.a., Acros Organics

tert.-Butylmethacrylat, 98 %, Sigma Aldrich

Calciumhydrid, 93 % extra rein, Acros Organics

Methylschwefelsäure, $\geq 99,5$ %, Sigma Aldrich

tert.-Butylacrylat, 99 %, Acros Organics

1-Hydroxybenzotriazolhydrat, 11-16 % Wasser, 98 %, Acros Organics

N-Isopropylacrylamid, 99 % rein, Acros Organics

Borsäureanhydrid, granuliert, Riedel-de Haën

Acetonitril, p.a., Acros Organics

Tris(2-aminoethyl)amin, 96 %, Acros organics

Formaldehyd, 37 % wässrige Lösung mit 10-15 % Methanol, Acros Organics

Ameisensäure, 99 +%, Acros Organics

7.2 Lebenslauf mit Publikationsliste

Name: Alexander Friebe / *Geburtsdatum:* 17. April 1976 / *Geburtsort:* Oberhausen /

Familienstand: ledig, ein Sohn / *Anschrift:* Engelbertstraße 16a, 45663 Recklinghausen

Wissenschaftlicher Werdegang

Promotionsstudium und Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie II „Kontrollierte Porenfunktionalisierung von PET-Kernspurenmembranen durch oberflächeninitiierte Atom Transfer Radikalpolymerisation“ Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Ulbricht Universität Duisburg-Essen	seit April 2006
Auszeichnung des Diploms durch den „Dies academicus 2006“ der Universität Duisburg-Essen	Juli 2006

Studium

Angleichendes Praktikum in Physikalischer und Technischer Chemie zur Promotionszulassung Universität Duisburg-Essen	Oktober 2005 – März 2006
Diplom-Chemieingenieur	Mai 2005
Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie „Reaktionskontrolle mit FTIR/ATR- Lichtleiterspektroskopie“ Arbeitsgruppe Prof. Dr. H.W. Siesler	November 2004 – Mai 2005
Vordiplom	April 2003
Immatrikulation zum Studium der Chemie (Diplom I) an der Universität Duisburg-Essen	Oktober 1998
Studiengang Rohstoffe, Bergbau und angewandte Geologie an der Technischen Fachhochschule Bochum	September 1995 – Juli 1996

Berufs- und Schulausbildung

Ausbildung zum Chemisch-technischen Assistenten (CTA) mit Fachhochschulreife Gewerblich-Technische Unterrichtsanstalten Mülheim	September 1992 – Juni 1995
--	----------------------------

Studentische und weitere Tätigkeiten

Studentische Hilfskraft Universität Duisburg-Essen

Institut für Organische und Physikalische Chemie Oktober 2003 – Juli 2005
Aufgaben: Praktikumsorganisation und Betreuung
von Studierenden in den Praktika

Beschäftigung in Gastronomiebetrieben

Mövenpick Marche` GmbH (Voll-/Teilzeit), Essen August 1996 – September 2003

Mercado GmbH (Teilzeit), Mülheim Juli 1995 – Juli 1996

Veröffentlichungen

Beiträge in Fachzeitschriften

M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann,
"Surface-initiated polymerization on laser-patterned templates:
Morphological scaling of nanoconfined polymer brushes", *submitted to Langmuir*.

A. Friebe, M. Ulbricht, "Cylindrical pores responding to two different stimuli
via surface-initiated atom transfer radical polymerization for synthesis of
grafted diblock copolymers", *Macromolecules*, **2009**, 42, 1838-1848.

A. Friebe, M. Ulbricht, "Controlled pore functionalization of poly(ethylene
terephthalate) track-etched membranes via surface-initiated atom transfer radical
polymerization", *Langmuir*, **2007**, 23, 10316-10322.

A. Friebe, H.W. Siesler, "In situ monitoring of an isocyanate reaction by fiber-optic
FT-IR/ATR-spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, **2007**, 43, 217-220.

Kongressvorträge

A. Friebe, M. Ulbricht, "Pore functionalization of PET track-etched membranes with
stimuli-responsive polymer layers via surface initiated ATRP", *GDCh Kongress
Bio & Polymers 2008*, Aachen.

A. Friebe, M. Ulbricht, "Pore functionalization of PET track-etched membranes with
stimuli-responsive polymer layers via surface initiated ATRP", *German-Ukraine
Symposium 2008*, Essen.

Posterbeiträge

A. Friebe, M. Ulbricht, "Pore functionalization of PET track-etched membranes with stimuli-responsive polymer layers via surface initiated ATRP", *Permea 2007*, Siofók / Ungarn.

A. Friebe, C. Geismann, M. Ulbricht, "Oberflächenfunktionalisierung von Kapillarporenmembranen aus PET durch kontrollierte radikalische Polymerisation", *GDCh Kongress Polymers & Coatings 2006*, Mainz.

A. Friebe, H.W. Siesler, „Reaktionskontrolle mit FTIR/ATR-Lichtleisterspektroskopie“, *Präsentation im Rahmen der Studiaauszeichnung „Dies academicus 2006“*, Universität Duisburg-Essen.

Allgemeine Kenntnisse

MS-Office, MS-MathCad, EDV
Microcal „Origin“,
Spektroskopiesoftware „OPUS“
(in ständiger Anwendung)

Chemometriesoftware „The Unscrambler“,
Simulationssoftware für faktorielle
Versuchsplanung „Modde“
(ausbaufähige Grundkenntnisse)

Englisch Sprachkenntnisse

Hobbys & Freizeitgestaltung

Lautsprecherbau und Kochen
Ich sammle historische Elektronikbauteile

Recklinghausen, im Juli 2009

Alexander Friebe